

NELSON ZORNITTA

**TUNG (*Aleurites fordii*) – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DO FRUTO
E DO BIODIESEL**

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL

FEVEREIRO 2014
NELSON ZORNITTA

**TUNG (*Aleurites fordii*) – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DO FRUTO
E DO BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

COORIENTADOR: Prof. Dr. Reginaldo Ferreira Santos

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362

Z81t Zornitta, Nelson
Tung (*Aleurites fordii*) – Avaliação do potencial energético do fruto e do biodiesel. / Nelson Zornitta — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2014.
51 p.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti
Co-Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Ferreira Santos
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.
Bibliografia.

1. Oleaginosa. 2. Biomassa. 3. Poder calorífico. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21.ed. 333.79

FEVEREIRO 2014
NELSON ZORNITTA

“Tung (*aleurites fordii*): Avaliação do potencial energético do fruto e do biodiesel”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Jair Antonio Cruz Siqueira
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Luis Fernando Souza Gomes
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina

Cascavel, 07 de fevereiro de 2014.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A árvore do tungue.	4
Figura 2 - Aspecto dos ramos e folhas e futos.	5
Figura 3 - Planta germinada a partir de uma semente.	6
Figura 4: Insetos polinizadores registrados em tungue. A)Mamangava, B)Apis mellifera e C)Irapuá.	6
Figura 5: Frutos do tungue a época da colheita inteiro(A) e aberto(B); seco(C) e as partes: pericarpo(D), testa da semente(E), endosperma com a testa da semente(F) e o endosperma(G).	14
Figura 6 - Partes constituintes do fruto de tungue seco.	15
Figura 7 - Extração do óleo. (A)Chapa de aquecimento com agitador magnético; (B)Balão de vidro; (C)Extrator; (E)Sementes inteiras; (F)Sementes trituradas; (G)Torta residual; (H)Óleo de tungue.	16
Figura 8 - Fruto inteiro (A), sementes inteiras com a testa (B) e sem a testa (C) sementes quebradas (D), torta residual (F) e óleo de tungue (G).	17
Figura 9: Fluxograma descritivo do método de produção de biodiesel.	18
Figura 10 - Laboratório de biodiesel da UNIOESTE.	19
Figura 11 - Materiais usados na obtenção do biodiesel.	20
Figura 12 - Produtos da síntese do biodiesel. (1)Resíduo pós lavagem; (2)Biodiesel; (3)Glicerol.....	20
Figura 13 - Equipamento para determinação do poder calorífico superior. (A) Calorímetro; (B) Válvula de enchimento; (C) Manômetros; (D) Vaso calorimétrico; (E) Cilindro de oxigênio. (Laboratório da UNIOESTE).	21
Figura 14 - Gerador BRANCO modelo BD-6500CF.....	24
Figura 15 - Flowmate OVAL M III LSF- 41-LO.....	24
Figura 16- Módulo de leitura e registro FieldLogger NOVUS.	25
Figura 17 - Banco de resistores elétricas.....	25
Figura 18: Curva do Rancimat indicando a condutividade pelo tempo de indução e a curva da derivada segunda indicando o período de 0,09 horas.	29
Figura 19 - Determinação gráfica do período de indução para o biodiesel de tungue.....	30
Figura 20 - Comparativo do consumo específico das blendas e do diesel.	33
Figura 21 - Curvas comparativas do biodiesel de tungue com o diesel.	34
Figura 22 - Rendimento térmico dos combustíveis.....	35
Figura 23 - Curvas comparativas do rendimento térmico do biodiesel de tungue com o diesel.....	35
Figura 24 - Curvas de conversão de energia térmica em potência elétrica.	36
Figura 25 - Consumo dos combustíveis em quilogramas por hora.	37
Figura 26 - Consumo de combustível em litros por hora.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas do óleo de tungue.....	9
Tabela 2 – Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Tungue	9
Tabela 3 – Especificação do biodiesel de acordo com a ANP N°4/2012	10
Tabela 4 – Condições e matérias-primas usadas na transesterificação.....	18
Tabela 5 – Perfil graxo do óleo de tungue, massa molar dos ácidos e composição	19
Tabela 6 – Dados obtidos no fluxômetro convertidos em $L h^{-1}$	26
Tabela 7 – Média dos valores de potência coletados pelo FielderLogger em kW.....	26
Tabela 8 – Massa das sementes (Ms) sem umidade (Md), massa de umidade (Ma), umidade na base úmida (Wa) e na base seca	27
Tabela 9 – Amostras com as massa de sementes (MS), volume de hexano (VH), tempo de extração (TE), massa de óleo (MO) e rendimento (Rd).....	27
Tabela 10 – PCS e TC das amêndoas trituradas	30
Tabela 11 – PCS e TC do pericarpo do tungue	30
Tabela 12 – PCS e TC da torta residual da extração do óleo das sementes	31
Tabela 13 – PCS CS e TC da testa da semente	31
Tabela 14 – PCS do óleo extraído das sementes de tungue.....	32
Tabela 15 – PCS do biodiesel de tungue	32
Tabela 16 – Consumo específico das blendas do diesel em $kg kW^{-1} h^{-1}$	33
Tabela 17 – Rendimento térmico dos combustíveis em %	34
Tabela 18 – Consumo energético dos combustíveis em $kJ s^{-1}$ pela potência gerada	36
Tabela 19 – Consumo dos combustíveis em $kg h^{-1}$	37
Tabela 20 – Consumo dos combustíveis em $L h^{-1}$	38

RESUMO

ZORNITTA, Nelson; M. Sc.; Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE; Fevereiro – 2014; **Tung (*Aleurites fordii*) – Avaliação do potencial energético do fruto e do biodiesel**; Orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti; Co-orientador: Dr. Reginaldo Ferreira Santos.

O fruto do tungue (*Aleurites fordii*) produz um óleo de grande aceitação no mercado pelas inúmeras aplicações que vão das qualidades secativas a produção de embalagens e revestimentos. Neste estudo avaliou-se o potencial energético do fruto, do óleo e do biodiesel do tungue para suprir a falta de informações publicadas. Os frutos foram colhidos em Cascavel, Paraná, Brasil e guardados a sombra para secagem por um período de seis meses. Na abertura dos frutos foram separados o pericarpo, a testa da semente e o endosperma. Os experimentos foram realizados no *campus* da Unioeste de Cascavel. A umidade das sementes foi determinada pelo método destrutivo indireto por estufa a ar; para as sementes quebradas foi de 3,81% e para as sementes inteiras de 4,5%. O rendimento médio do óleo extraído das sementes por Soxhlet foi de 50,6% com desvio padrão de 1,22%; a densidade, medida com picnômetro, foi 931,5 g L⁻¹; o índice de acidez obtido por titulação foi de 4,5 mg KOH g⁻¹. O biodiesel foi produzido pela rota metílica com catálise básica por hidróxido de potássio, apresentando densidade de 910,8 g L⁻¹ e a massa específica 909,2 kg m⁻³ a 20 °C; o índice de acidez foi de 0,473 mg KOH g⁻¹ e ponto de fulgor de 178 °C. O potencial energético do tungue foi medido através da determinação do poder calorífico superior da biomassa, do óleo e do biodiesel e do levantamento da curva do consumo específico do biodiesel de tungue e de blendas com o diesel. Com um calorímetro a combustão, modelo e2k foram medidos o poder calorífico superior das partes do fruto, do óleo extraído, do óleo comercial e do biodiesel obtendo-se: para o óleo extraído 9209 kcal kg⁻¹; para o óleo comercial 9117 kcal kg⁻¹; para o biodiesel 9149 kcal kg⁻¹; para a semente triturada 7017 kcal kg⁻¹; para a torta após a extração 4880 kcal kg⁻¹; para o pericarpo 4608 kcal kg⁻¹; e para a testa da semente 3592 kcal kg⁻¹. Estimou-se através de cálculo para o fruto inteiro seco 4818 kcal kg⁻¹. O teor de cinzas encontrado foi: para a semente triturada 1,80%; para a torta após a extração do óleo 2,24%; para pericarpo 0,66%; e para a testa da semente 5,80%. Os resultados obtidos confirmam o alto índice de óleo nas sementes de tungue; a biomassa dos frutos de tungue apresentam apreciáveis valores de poder calorífico *in natura* (PCI>1850 kcal kg⁻¹) que associados aos baixos teores de cinzas (<8%) podem ser consideradas fontes renováveis de energia limpa.

PALAVRAS-CHAVE: oleaginosa, biomassa, poder calorífico

ABSTRACT

ZORNITTA, Nelson; M.Sc.; State University of West of Parana - UNIOESTE, 2013 – February. **Tung (*Aleurites fordii*) – Evaluation of the energetic potential of the fruit and biodiesel.** Adviser: Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti; Supervisor: Dr. Reginaldo Ferreira Santos.

The oil produced by the Tung's fruit (*Aleurites fordii*) is already inserted in the market due to its numerous applications that comprehends drying qualities reaching the packing production. In this study, it was evaluated the energetic potential of the Tung's fruit, oil and biodiesel to fill the gap of unpublished information. The fruits were harvested in Cascavel, state of Paraná, Brazil, and they were kept in a shadow place for drying in a period of six months. When the fruits were sliced it was separated the pericarp, the seed coat and the seed. The experiments were performed at the Unioeste campus. The results obtained show that the moisture of crushed seeds presented a value of 3.81% and the seed that was not crushed, 4.5%. The average yielding obtained from the oil extracted from the seeds using the Soxhlet equipment presented a value of 50.6% with a standard deviation of 1.22%; the value of density obtained using the pycnometer was 931.5 g L^{-1} ; the value of acid index obtained by titration was $4.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Biodiesel was produced using the methyl route through a basic catalysis with potassium hydroxide, presenting a density value of 910.8 g L^{-1} and the specific mass 909.2 kg m^{-3} at $20 \text{ }^\circ \text{C}$, acid index of $0.473 \text{ mg KOH g}^{-1}$ and flash point of $178 \text{ }^\circ \text{C}$. The energetic potential of the Tung was evaluated by the determination of the higher heating value of the mass, oil and biodiesel and from the development of the specific Tung's biodiesel consumption and its blends with diesel. The heating values obtained using a Combustion Calorimeter, e2k, are presented as follow: $9209 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the extracted oil; $9117 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the commercial oil; $9149 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the biodiesel; $7017 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the crushed seed; $4840 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the pie after extraction; $4608 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the pericarp; and $3592 \text{ kcal kg}^{-1}$ for the seed coat. The value of the heating value for the entire dry fruit was estimated through by calculation and the value obtained was $4818 \text{ kcal kg}^{-1}$. The values of ash level are shown as follow: 1.80% for the crushed seed; 2.24% for the pie after extraction of oil; 0.66% for the pericarp; and 5.80% for the seed coat. The results obtained confirms the high level of oil in the Tung's seeds; moreover, the biomass of the Tung's fruits *in natura* show considerable values for the heating value ($\text{LHV} > 1850 \text{ kcal kg}^{-1}$) and when it is put together to the low level of ash ($< 8\%$) the Tung seed can be considered a renewable source of clean energy.

KEYWORDS: oilseed, biomass, calorific value

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1	Histórico do óleo de tungue.....	3
2.2	Características botânicas do tungue.....	3
2.3	Aspectos agronômicos.....	5
2.4	Aplicação do fruto do tungue e seus resíduos	7
2.4.1	Substratos	7
2.4.2	Adsorção.....	7
2.4.3	Etanol.....	8
2.4.4	Óleo de tungue.....	8
2.4.5	Síntese do biodiesel de tungue.....	9
2.5	Parâmetros físico-químicos do óleo de tungue e do biodiesel de tungue.....	10
2.6	Poder calorífico.....	12
2.7	Consumo de combustível e rendimento térmico	12
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1	Matéria-prima	14
3.1.1	Caracterização do fruto.....	15
3.1.2	Umidade	15
3.2	Extração do óleo	16
3.3	Síntese do biodiesel de tungue.....	17
3.4	Poder calorífico.....	21
3.5	Caracterização físico-química do óleo de tungue e do biodiesel.....	22
3.5.1	Densidade	22
3.5.2	Índice de acidez	22
3.5.3	Viscosidade.....	23
3.5.4	Ponto de fulgor	23
3.5.5	Estabilidade oxidativa.....	23
3.6	Consumo específico de combustível e rendimento térmico	23
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Caracterização do fruto.....	27
4.2	Extração do óleo	27
4.3	Caracterização físico-química do óleo de tungue.....	28
4.4	Caracterização físico-química do biodiesel de tungue	29
4.5	Potencial energético do tungue.....	30
4.6	Consumo específico e rendimento térmico	32
5.	CONCLUSÕES	39
6.	REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

Para a manutenção do crescimento econômico a longo prazo, a China, Índia e Brasil devem resolver os problemas de infraestrutura – energia elétrica, combustíveis e poluição ambiental (VIEIRA e VERÍSSIMO, 2009).

O International Energy Outlook (IEO) projetava, em 2007, uma produção de 106 a 107 milhões de barris de petróleo convencional para o ano de 2030; em 2009, reduziu essa projeção para 93 milhões de barris por dia e previu aumento dos combustíveis não convencionais, de forma que houve diminuição no planejamento de 11 milhões de barris em relação às metas estipuladas em 2007. Segundo Rennó (2010) tal fato traduz o pessimismo dos peritos em energia na oferta internacional de petróleo, pois há descrença de que o combustível seja suficiente para suprir a necessidade energética da população mundial. De fato, para a produção de petróleo convencional (mais fácil de ser extraído e refinado por ser mais leve e ter menos enxofre) há sinais de queda na produção da Venezuela e forte declínio nas fontes do México e Mar do Norte.

Indicativos de 2010 da Energy Information Administration (EIA), do departamento de Energia Americano, informam que a produção mundial de petróleo será de 101 milhões de barris por dia, dos quais 90 milhões convencionais, em 2025. Portanto, a produção diária de 11 milhões de barris será de produção não convencional, que é a exploração de hidrocarbonetos que se encontram em condições que não permitem o movimento do fluido, de difícil exploração, cuja extração requer tecnologia especial. As fontes de produção não convencionais destacadas são as areias petrolíferas do Canadá que para a exploração demandam elevada energia, eliminação de florestas e o consumo de enormes quantidades de água que provocariam enorme prejuízo ambiental. Outra fonte de grande magnitude são os campos ultraprofundos do pré-sal na costa brasileira. Mas como estão a 7.000 metros de profundidade há desafios geológicos desconhecidos a vencer na exploração; ainda, o acidente no Novo México, com vazamento que perdurou por longo tempo até ser estancado, pôs em dúvida a tecnologia de contenção de vazamentos (FANTAZZINI et al., 2012).

Outras fontes não convencionais são o petróleo extrapesado venezuelano, o petróleo do Ártico, o petróleo do xisto, os líquidos derivados do carvão. A alternativa que alia baixo custo, diversidade, pode ser local, é renovável, são os biocombustíveis. Estes são fabricados a partir de biomassa vegetal ou animal, podendo ser usados na forma pura ou em mistura com combustíveis fósseis. Fazem parte do rol de biocombustíveis o etanol, o biogás, o bioetanol, o

bioéter e o biodiesel. O Brasil é o segundo produtor mundial de etanol e está avançando rapidamente na produção de biodiesel.

A participação de combustíveis fósseis agregados na produção total de energia cai de 82% em 2011 para 78%, enquanto a parcela renovável da energia total, incluindo os biocombustíveis, cresce de 9% para 13% para o ano de 2040 segundo análise da AEO (2013).

A grande área agrocoltivável brasileira tem papel fundamental no plantio e cultivo de plantas energéticas. Biocombustíveis de origem vegetal estão sendo classificados em três tipos: os de primeira geração, proveniente de plantações de espécies comestíveis; os de segunda geração obtidos de espécies não comestíveis; e os de terceira geração produzidos a partir de biotecnologia avançada como técnicas de biologia molecular. O tungue faz parte da segunda geração de biocombustíveis.

A árvore do tungue tem origem no vale do Yang-Tzê, China, a uma latitude no hemisfério norte que no hemisfério sul corresponde a região que vai do sul de São Paulo ao sul do Uruguai. Em razão disso é perfeitamente adaptável a nossa região e já está sendo cultivada na serra gaúcha. Como não é muito exigente em termos de solo, pode ser cultivado em áreas de encosta, onde não haja mecanização da agricultura e em áreas de pastagem. Apresenta ainda a vantagem de ser uma cultura perene com uma vida produtiva de mais de 30 anos com início de produção aos 3 anos do plantio. Tendo boa resistência a pragas e moléstias, forma um sistema sustentável de baixo custo.

Das sementes dos frutos de tungue é produzido um óleo conhecido internacionalmente como “tung oil” com teores que chegam a 50% dependendo das condições de plantio. Economicamente já tem boa aceitação na indústria química devido suas propriedades secativas, não dependendo da alternativa energética..

Este trabalho tem por objetivo geral: o estudo dos frutos tungue como fonte de energia. Como objetivos específicos destacam-se: caracterização do fruto de tungue; extração, determinação do teor e caracterização físico-química do óleo de tungue; produção e caracterização físico-química do biodiesel de tungue; determinação do poder calorífico da biomassa, do óleo e do biodiesel de tungue e implementação do biodiesel em gerador para determinação de consumo específico e rendimento térmico.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Histórico do óleo de tungue

Há citações de Marco Polo no século XIII de que os chineses usavam o óleo de planta arbórea, hoje conhecido como óleo de tungue, na calafetação de barcos. A introdução do tungue nos Estados Unidos se deu em 1905. A partir de 1927 já era cultivado na Flórida, Geórgia, Alabama e Mississipi. No ano de 1928, o professor H. Rolfs, então diretor da Escola Agrícola de Viçosa, MG, trouxe da Flórida as primeiras sementes de tungue que foram introduzidas no estado de São Paulo (PEIXOTO, 1973). Durante a década de 40, na China, uma mistura de hidrocarbonetos semelhante ao petróleo foi obtida pelo craqueamento de óleo de tungue e utilizado diretamente em motores diesel (CHANG, 1947). Há relatos de seu uso em usinas do norte do Paraná na década de 60. Aparecem plantações de tungue na década de 70 no Rio Grande do Sul e na de 80 em Cianorte no Paraná. Até a década de 90 o Rio Grande do Sul era grande produtor de tungue, mas devido a escassez de compradores e o preço baixo muitos produtores da serra gaúcha abandonaram o cultivo. Agora com o biodiesel há uma nova perspectiva. Atualmente são 19 municípios da serra gaúcha que estão produzindo tungue comercialmente (ÁVILA, 2010).

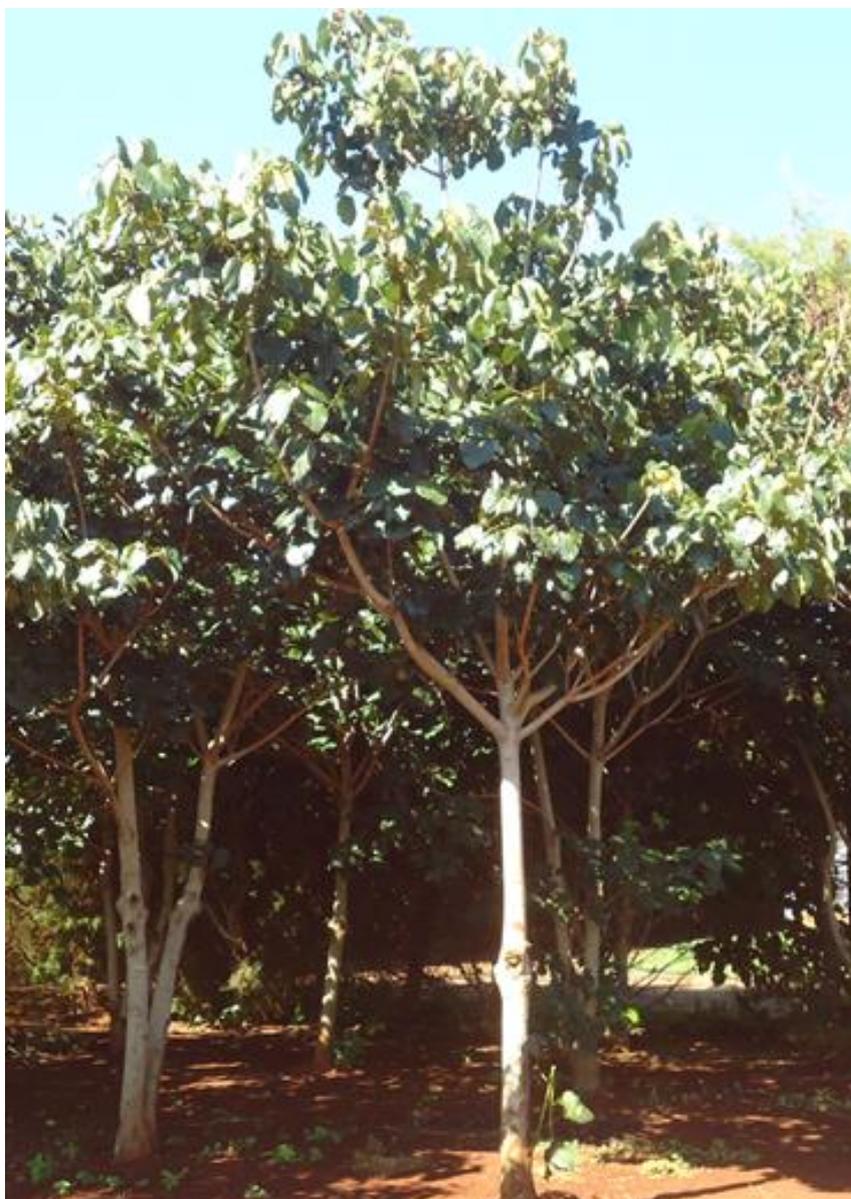
2.2 Características botânicas do tungue

Tungue é o nome popular da árvore da espécie *Aleurites fordii* da família das Euphorbiaceae originária da China.

Aleurites fordii é uma árvore caducifólia de 3 a 9 metros de altura com ramos robustos, glabros, com superfície lenticelada e folhas glabras, ovadas ou cordadas de 7 a 12 cm de comprimento. O nome está ligado ao formato das folhas, pois “tung” significa “coração” para os chineses. Suas flores aparecem antes das folhas, após o período de dormência hiberna, com pétalas brancas com estrias roxas de oito a dez estames (SMITH, 1988). Necessita em torno 400 horas de frio abaixo de 7,2 °C para a dormência hiberna. As árvores desenvolvem-se melhor em áreas de encosta bem drenadas com pouco risco de geadas na primavera e tolerando solos com ph entre 5,4 e 7,1 (DUKE, 1988).

O tungue floresce em setembro e outubro no sul do Brasil, em ramos de crescimento da estação anterior (GOLFETTO et al., 2011). Seu desenvolvimento é propiciado em regiões com verões longos, quentes e com precipitação abundante (1120 mm de chuva anual).

A Figura 1 é ilustrada por uma plantação de árvores de tungue em Cascavel, na região Oeste do Paraná.



**Figura 1 - A árvore do tungue.
Fonte: o autor.**

Os frutos são do tipo drupóide, com pericarpo nitidamente diferenciado em epicarpo, mesocarpo e endocarpo. O epicarpo e o mesocarpo têm consistência fibrosa. O endocarpo tem textura coriácea, apresentando o espaço central dividido em falsos septos transversais, formando, em geral, quatro a cinco câmaras (podendo variar de uma a quinze), cada uma com uma semente. O comprimento das sementes de *Aleurites fordii* têm entre 14 e 35 mm. O formato é próximo a triangular na sua seção transversal, com superfície convexa. A testa ou “casca” é espessa (1 a 5 mm) e o endosperma de cor creme (BARROSO et al., 1999).

A Figura 2 mostra a copa da planta do tungue com a ramada, as folhas características em forma de coração e os frutos a época da colheita; a maturação se dá pela queda dos frutos e alguns já haviam caído.

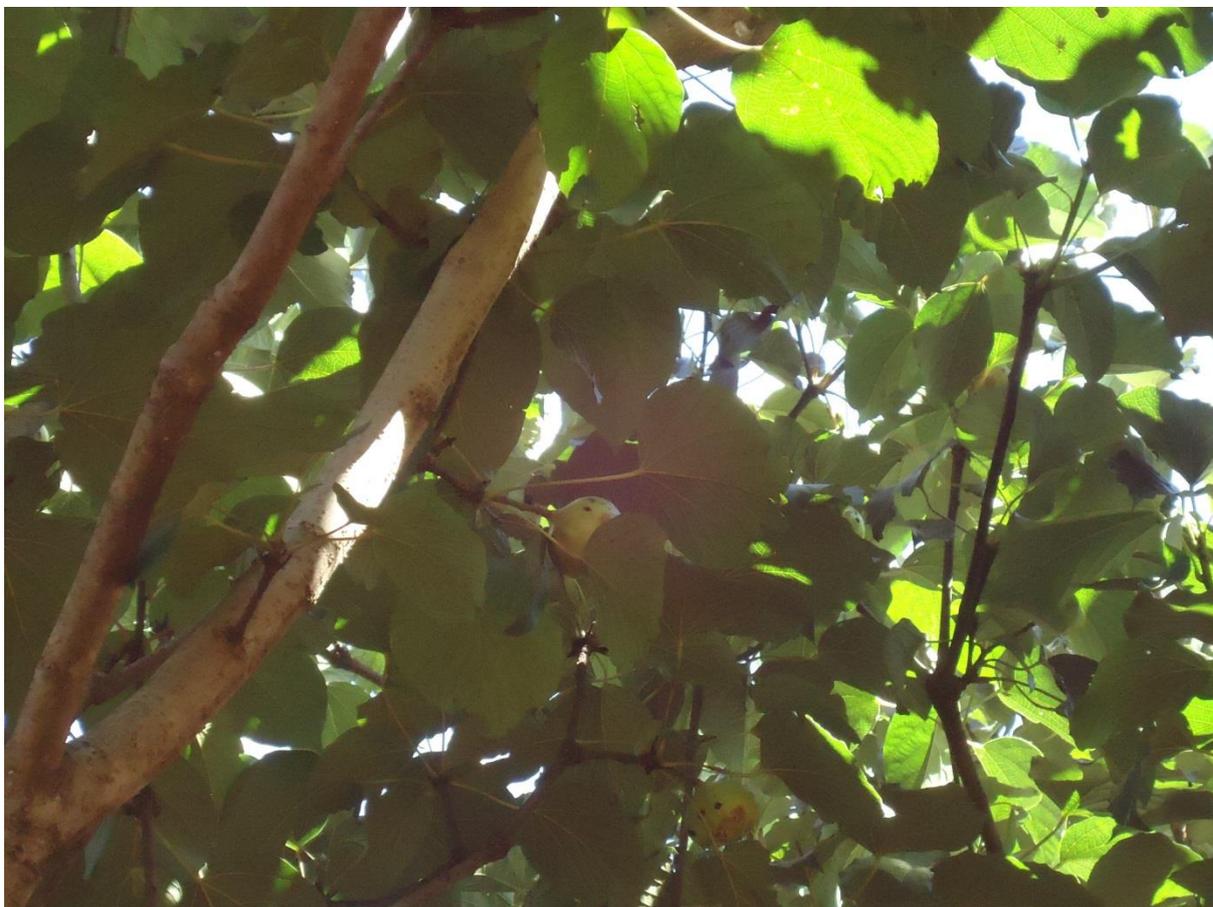


Figura 2 - Aspecto dos ramos e folhas e frutos.

Fonte: o autor.

2.3 Aspectos agronômicos

A propagação pode ser feita por sementes ou por enxertia. Em cultivos comerciais intensivos a propagação se dá com plantas enxertadas, com copas selecionadas de matrizes mais produtivas e com porta-enxerto originário de mudas de um ano produzidas a partir de plantas também selecionadas. Isso faz com que haja uniformidade no cultivo e na maturação gerando maior teor de óleo nos frutos (DUKE, 1988).

A principal causa da desuniformidade nos plantios reside na dormência física e mecânica das sementes. A EMBRAPA Clima Temperado de Pelotas, RS, vem desenvolvendo pesquisas visando acelerar o processo de obtenção de mudas de tungue (ALMEIDA et al, 2012).

A Figura 3 mostra uma planta de tungue com 30 dias após a emergência. A testa da semente foi trincada para facilitar a germinação. O período de dormência foi de dois meses.



Figura 3 - Planta germinada a partir de uma semente.
Fonte: o autor.

O tungue possui polinização cruzada, sendo que na mesma inflorescência existem flores femininas e masculinas. Foi observado a presença de insetos polinizadores (Figura 4) como as mamangavas, *Apis mellifera* e a Irapuá que, apesar de causar danos, também transportam pólen. As principais pragas da cultura possuem inimigos naturais (predadores e parasitóides) que podem manter a população em condições de equilíbrio (NAVA, 2009).



Figura 4: Insetos polinizadores registrados em tungue. A) Mamangava, B) *Apis mellifera* e C) Irapuá.

Fotos: Odimar Zanuzo Zanardi

A produtividade dos frutos de tungue sofrem uma variação grande de acordo com as condições do solo, das técnicas de cultivo e do tipo de adubação; projeta-se nestas condições

uma produtividade de 4 a 9 toneladas por hectare por ano. Segundo o IBGE (1996) a produtividade média alcançada no Rio Grande do Sul foi de 3.719 kg de frutos por hectare.

Num levantamento realizado em quatro plantios comerciais de tungue, localizados nos municípios de Fagundes Varela e Veranópolis, RS, no ano agrícola 2007/2008 onde não eram realizados manejo como poda e adubação foram registrados os valores para a produtividade mínima e máxima de 4.958 e 12.825 kg/ha (ÁVILA, 2010). Nesse caso os custos diretos resumem-se a roçadas, colheita e armazenamento.

2.4 Aplicação do fruto do tungue e seus resíduos

2.4.1 Substratos

O elevado conteúdo de fibras e os microporos da casca de tungue indicam sua utilização como componente para substratos. As propriedades físicas de um substrato dependem da forma e tamanho das partículas que compõem a fração sólida, a geometria e tamanho dos poros. Os microporos retêm água a tensões entre 30 kPa e 1,5 MPa, sendo essa considerada como a reserva de água para as plantas. Gruszynski et al. (2003) avaliou misturas de casca de tungue com casca de arroz carbonizada para enraizamento de estacas de crisântemo, no método denominado de “transpiração”. A casca de tungue teve maior influência no pH das misturas que se situaram entre 7,1 e 6,0 e houve relação direta entre o aumento do teor de casca de tungue e o aumento da água retida em microporos e redução no espaço de aeração.

2.4.2 Adsorção

Werlang (2012), constatou a possibilidade de utilização da torta de tungue como eficiente material adsorvente de azul de metileno, indicando possibilidade de uso na área de tratamentos de efluentes; a torta foi carbonizada e submetida a tratamento químico com cloreto de zinco. Apesar da sua baixa toxicidade, a remoção do azul de metileno de águas ou efluentes é bastante estudada devido ao fato desse corante apresentar-se como uma molécula modelo já que as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro de absorção em água (NEUMANN et al., 2000; BALDEZ et al, 2008).

2.4.3 Etanol

Pode-se obter etanol de tungue a partir da celulose presente em toda sua biomassa como também da sacarose contida nas amêndoas (SELL, 1941).

2.4.4 Óleo de tungue

O óleo de tungue é um óleo secativo considerado de padrão superior ao óleo de linhaça. Sua aplicação é bastante variada. Além de tintas e vernizes, devido a sua facilidade de polimerização em contato com o ar é usado para a conservação de madeiras e cascos de navios, na calafetação de barcos, em lonas isolantes, em fios elétricos, no revestimento de paredes, em pedras e substratos porosos.

O químico John Dyer e o geneticista de plantas Jay Shockey, cientistas da ARS Sul Centro de Pesquisa Regional (SRRC), em Nova Orleans, Louisiana, estão tentando desvendar o mistério de como certas plantas, como a árvore de tungue, produzem altos níveis de ácidos graxos incomuns. Uma vez que eles possam compreender plenamente este complexo funcionamento, vão estar mais perto de produzir óleos especiais em abundância. Dyer afirma que óleos de sementes são quimicamente semelhantes ao petróleo bruto e poderiam fornecer matérias-primas renováveis para substituir uma série de usos industriais e combustíveis. Enzimas poderosas obtidas de árvores de tungue podem transformar plantas em maravilhosos produtores de petróleo. O óleo é composto principalmente de ácido eleostearico, um invulgar ácido graxo conjugado que pode polimerizar, ou endurecer, na presença de oxigênio. Os pesquisadores já identificaram a enzima que produz ácido eleostearico.

A identificação e avaliação dos óleos vegetais para sua destinação é feita através de suas características físico-químicas. Na Tabela 1 são apresentadas algumas características físico-químicas do óleo de tungue da American Oil Chemists' Society (AOCS). O peso específico é o peso de um volume fixo de óleo comparado com o mesmo volume de água a mesma temperatura; maior peso específico mais energia por volume tem o óleo. O índice de refração indica a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no óleo variando na razão inversa da temperatura e aumentando com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes do óleo (PEREIRA, 2007). O índice de iodo mede o grau de insaturação do óleo. O índice de saponificação é importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de ácidos graxos de baixo peso molecular estabelecendo o grau de deteriorização e estabilidade (PREGNOLATTO, 1985).

Tabela 1 - Características físico-químicas do óleo de tungue

ÍNDICES	UNIDADES	VALORES DE REFERÊNCIA
Peso Específico(15 °C)	g cm^{-3}	0,934 - 0,943
Índice de refração (40 °C)	-	1,514 - 1,520
Índice de Iodo	$\text{g I}_2 100^{-1} \text{g}^{-1}$	160 - 175
Índice de Saponificação	mg KOH g^{-1}	189 - 195
Matéria Insaponificável	%	< 1,0

Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS; Oli, Grassi e Derivati - 3a. Edizione.

Os óleos naturais são ésteres constituídos de três ácidos graxos unidos a um álcool trihidroxilado – o glicerol. São misturas altamente complexas contendo um grande número de ácidos graxos diferentes com percentuais variados. É fundamental conhecer a composição dos ácidos graxos do óleo para identificar suas características e determinar suas alterações. A Tabela 2 apresenta valores de referência de ácidos graxos para o óleo de tungue.

Tabela 2 - Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Tungue

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	VALORES DE REFERÊNCIA (%)
Ácido Palmítico	C16:0	2
Ácido Esteárico	C18:0	3
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	4,0 - 10,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	8,0 - 15,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	2
Ácido alfa-Eleosteárico	C18:3	71 - 82

Valores de Referência: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

A viscosidade cinemática de um óleo é importante na determinação das temperaturas de armazenamento, bombeamento e pulverização para a combustão. O óleo de tungue possui viscosidade cinemática de $102,7 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (CHEN, 2010). Na síntese do biodiesel a viscosidade elevada causa problemas na agitação do processo de transesterificação provocando dificuldades na separação de fases (FAGUNDES, 2011).

2.4.5 Síntese do biodiesel de tungue

O óleo vegetal é formado por três moléculas de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerina que deve ser removida para que o óleo adquira características semelhantes as do diesel de petróleo. Esta remoção é feita pela reação química entre um éster e um álcool formando um novo éster – o biodiesel.

O biodiesel pode ser sintetizado pela transesterificação que consiste em se reagir o óleo com um álcool monoídrico na presença de um catalisador – que aumenta a velocidade da reação. O processo é influenciado pelas condições da reação, pela razão molar do álcool para o óleo, o tipo de álcool, o tipo e a quantidade de catalisador, a temperatura e o tempo de reação, a pureza dos reagentes e o teor de água do óleo (MEHER et al., 2006). Os catalisadores podem ser ácidos ou alcalinos. A transesterificação por catálise alcalina proporciona num tempo curto de reação um nível elevado de conversão de triglicérides em seu éster de metilo (MURUGESAN et al., 2009).

Condições típicas para síntese de biodiesel com catálise homogênea básica são: razão molar álcool:óleo de 6:1; temperatura entre 60 e 65 °C; pressão entre 1,4 e 4,1 bar; concentração do catalisador em relação a massa do óleo de 0,5 a 2,0% e conversões de 95% após 1 h de reação (HELWANI, 2009). O aumento da razão molar reduz o tempo reacional e aumenta a solubilidade; os catalisadores alcalinos hidróxido de sódio e de potássio são os mais eficazes. Meher (2004) obteve uma conversão acima de 97% em biodiesel do óleo de karanja usando uma razão molar metanol:óleo de 12:1 e hidróxido de potássio como catalisador.

2.5 Parâmetros físico-químicos do óleo de tungue e do biodiesel de tungue

A Tabela 3 apresenta os limites fixados pela Resolução ANP N° 14, de 11.05.2012 – DOU 18.05.2012 no anexo Regulamento Técnico ANP N° 4/2012, para o uso de biodiesel como combustível puro ou em blendas com o óleo diesel.

Tabela 3 - Especificação do biodiesel de acordo com a ANP N°4/2012

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20 °C	kg m ⁻³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	EN ISO 2679
Índice de acidez, máx.	mg KOH g ⁻¹	0,5	14448	664	EN 14104
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Os parâmetros físico-químicos do óleo vegetal como a massa específica, o índice de acidez, a viscosidade cinemática e a estabilidade oxidativa influenciam na qualidade do biodiesel produzido. O biodiesel só é liberado para a comercialização após a certificação, dentro dos limites da especificação, com o Certificado de Qualidade acompanhando o produto. Essas especificações são fixadas visando um bom desempenho dos motores, minimizando o desgaste de peças e a emissão de poluentes. A densidade é a relação entre a massa específica de um fluido e a massa específica da água numa certa temperatura. Como a bomba injetora dos motores dosa o combustível pelo volume a densidade quantifica a massa do combustível injetado provocando variações na relação ar/combustível. Se o biodiesel possuir um valor acima dos especificados aumenta a emissão de poluentes; para valores abaixo dos especificados reduzem o desempenho do motor ocasionando perda de potência e aumento de consumo. Valores de referência da massa específica do diesel rodoviário são de 820 a 880 kg m⁻³ e para o biodiesel de 850 a 900 kg m⁻³.

O índice de acidez é definido como a quantidade de mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar um grama de amostra. Ele mostra o estado de conservação do óleo determinando o prazo para seu consumo. Conforme norma da ANP o índice máximo de acidez para o biodiesel é de 0,50 mg KOH g⁻¹.

A viscosidade cinemática indica a resistência do óleo ao escoamento. O seu valor influencia na qualidade da pulverização dos bicos injetores afetando a atomização. Viscosidade elevada gera aumento de trabalho da bomba de combustível causando maior desgaste, combustão incompleta e emissão de fumaça e material particulado.

Ponto de fulgor determina a menor temperatura na qual o biodiesel gera uma quantidade de vapores que se incendiam na presença de uma chama sob controle. O seu valor serve também de indicativo para a segurança no transporte, manuseio e armazenagem do combustível e tamponamento. A especificação para o biodiesel é o valor mínimo de 100 °C. Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

A estabilidade oxidativa do biodiesel determina a susceptibilidade da molécula do biodiesel a degradação térmica e oxidativa. Ela está diretamente ligada ao número, grau e posição as ligações duplas. O óleo de tungue possui predominantemente o ácido 9-cis,11,13-trans octadecatrienóico indicando que ele apresenta elevada degradação oxidativa devido às três insaturações conjugadas. Segundo a RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 da ANP a estabilidade a oxidação a 110°C deve atender ao limite mínimo de 6 h.

2.6 Poder calorífico

A queima de combustíveis fósseis gera CO₂ novo que é lançado na atmosfera: já a queima de biomassa não gera novo dióxido de carbono para a atmosfera, pois replantio assegura que o CO₂ é absorvido e devolvido para um novo ciclo de crescimento (MCKENDRY, 2002). Os resíduos lignocelulósicos, além de apresentarem uma relevante capacidade calorífica, são fonte energética potencialmente capaz de substituir algumas formas de combustíveis fósseis, o que pode tornar essa atividade vantajosa (SILVA, 2001).

O poder calorífico é o parâmetro mais importante a se considerar na avaliação do potencial energético de determinada biomassa utilizada como combustível na geração de energia térmica. Ele mede a quantidade de calorias liberadas por unidade de massa na queima completa do material. O poder calorífico divide-se em superior e inferior. O poder calorífico superior é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado (BRIANE e DOAT, 1985).

O poder calorífico superior (PCS) é aquele obtido na bomba calorimétrica a partir do combustível seco. O poder calorífico inferior (PCI) é aquele calculado a partir do PCS considerando o teor de umidade a que se encontra o combustível. O poder calorífico inferior retrata melhor a qualidade do combustível. O calor de vaporização da água é de 580 kcal kg⁻¹. A diferença entre PCI e PCS está na quantidade de água presente na madeira, ou seja, no calor necessário para vaporizar esta água (BRAND, 2009).

O teor de umidade determina a armazenagem adequada para as sementes de oleaginosas. O nível crítico para as oleaginosas é de 11%. Acima desse valor provoca alterações químicas que comprometem a qualidade do óleo (FREIRE, 2006). Na comercialização para a geração de energia elétrica é um dos indicadores que determinam a eficiência e o preço da biomassa. Outro indicador é a quantidade de cinzas produzidas na combustão da biomassa que é definida como teor de cinzas.

2.7 Consumo de combustível e rendimento térmico

A eficiência com a qual o motor transforma a energia calorífica do combustível em trabalho útil é determinada com a medição do consumo de combustível. Conhecendo-se o valor da massa de combustível consumido, o tempo e a medição da potência gerada calcula-se o consumo específico do combustível em kg kW⁻¹ h⁻¹. As medições de consumo são feitas com variações da carga e a partir daí se traça a curva de consumo para o motor. De um modo

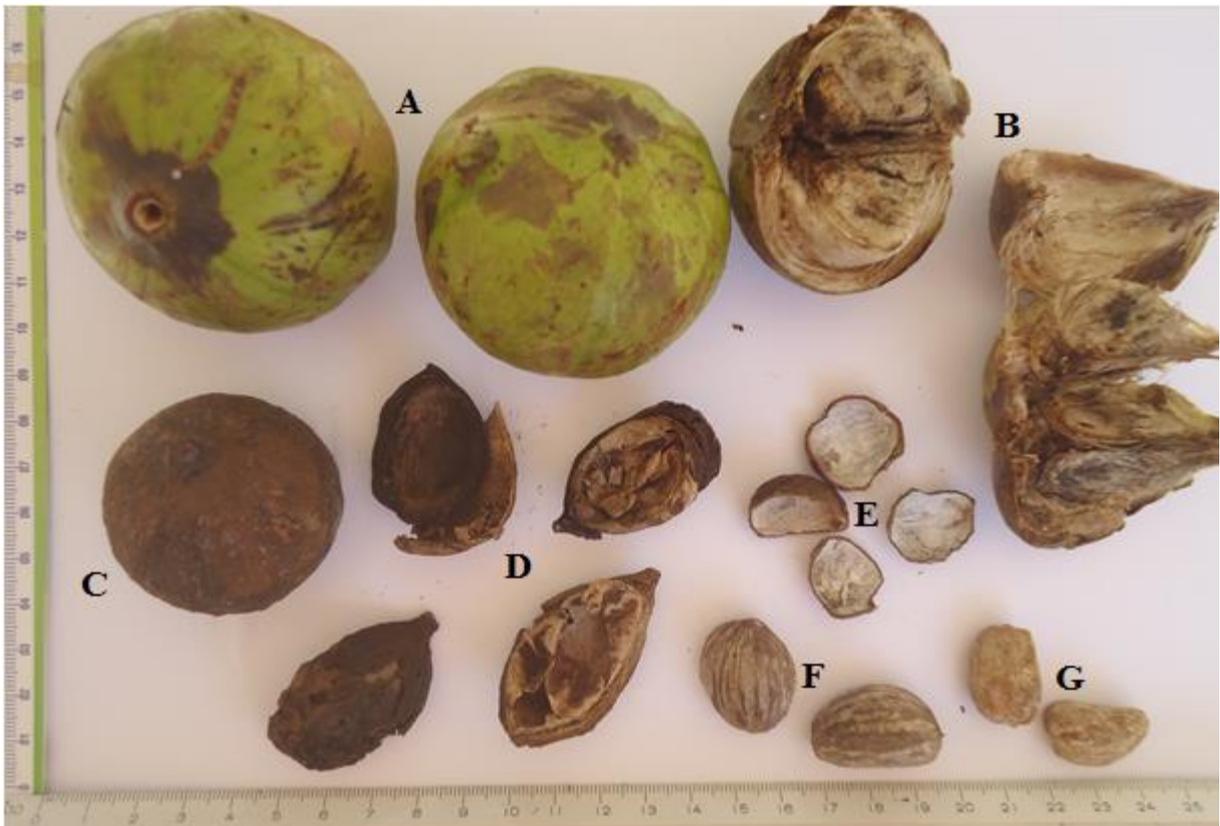
geral os pontos da curva que indicam menor consumo situam-se ao redor de 80% da carga nominal. A medida de consumo é feita por volume pelo tempo e com a densidade do combustível se determina a massa. Com a massa pelo tempo e pela potência gerada determina-se o consumo específico. O consumo específico de combustível mostra a eficiência com que o motor transforma combustível em trabalho. É um indicador determinante na eficiência dos combustíveis porque as variáveis envolvidas são medidas em unidades padrão de tempo, potência e peso.

O rendimento térmico mede a eficiência de transformação da energia calorífica do combustível em trabalho através da relação entre a potência gerada e potência calorífica consumida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

Os frutos de tungue (Figura 5) usados neste trabalho foram colhidos em março de 2012 e guardados a sombra para a secagem; não foram adotados cuidados especiais de acondicionamento e ambiente apropriado. A colheita foi efetuada em Cascavel, Paraná, Brasil, com localização geográfica 24° 57' 21" latitude Sul e 53° 27' 18" longitude Oeste. O solo da região é classificado como Latossolo Vermelho eutrófico, de textura argilosa (EMBRAPA, 2006). O clima é subtropical mesotérmico superúmido (CAVIGLIONI et al., 2000) com temperatura média anual de 19,6 °C, precipitação média anual de 1971 mm e insolação de 2462 horas no ano (IAPAR, 2011).



**Figura 5: Frutos do tungue a época da colheita inteiro(A) e aberto(B); seco(C) e as partes: pericarpo(D), testa da semente(E), endosperma com a testa da semente(F) e o endosperma(G).
Fonte: o autor.**

Em julho de 2012 procedeu-se o descasque dos frutos e os experimentos foram feitos em setembro de 2012. Também foi adquirido um galão de 18 litros de óleo de tungue comercial da Campestre Ind. e Com. de Óleos Vegetais Ltda de São Bernardo do Campo, São Paulo. Este foi usado para a síntese do biodiesel em março de 2013.

3.1.1 Caracterização do fruto

Na separação das partes do fruto seco foram encontrados os seguintes percentuais de massa: 46,32% de cascas (pericarpo), 24,83% para testas das sementes e 28,85% para as amêndoas. Na Figura 6 aparecem as cascas e as sementes com a testa.



Figura 6 - Partes constituintes do fruto de tungue seco.

Fonte: o autor.

3.1.2 Umidade

A umidade das amêndoas foi determinada pelo método destrutivo indireto por estufa a ar. Consiste em se medir a massa de certa quantidade de sementes antes e depois da secagem. Adotou-se a regra usual no Brasil com secagem a $105^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24 horas (LUZ, 2006).

Para a determinação da umidade utilizou-se uma massa de 12,0 g de sementes inteiras; para as sementes quebradas a massa utilizada foi de 10,1 g.

A umidade de um sólido pode ser determinada em base seca ou em base úmida. A umidade de um sólido em base seca (W_d) é definida como o quociente entre a massa de umidade (M_a) e a massa do sólido isenta desta umidade (M_d): $W_d = M_a \div M_d$ e pode ser expressa em kg de água por kg de sólido seco ou em porcentagem da massa de água em relação a massa do sólido seco; a umidade de um sólido em base úmida (W_w) é definida como o quociente entre a massa de umidade (M_a) e a massa do sólido úmido ($M_d + M_a$): $W_w = M_a \div (M_d + M_a)$ e pode ser expressa em kg de água por kg de sólido úmido ou em porcentagem de massa de água em relação a massa do sólido úmido (PACHECO, 2012).

3.2 Extração do óleo

A metodologia utilizada foi a convencional por soxhlet. Consiste de um processo contínuo de extração de óleo das sementes por repetidas lavagens com hexano como solvente. Foram utilizados chapa de aquecimento, balão de vidro de fundo chato, sistema soxhlet completo – condensador e extrator (Figura 7). O extrator é montado em cima do balão de vidro que fica sobre a chapa de aquecimento. Determina-se a massa das amêndoas trituradas que são acondicionadas no papel filtro, o qual é colocado na câmara de extração, sendo despejado hexano até atingir a altura máxima do sifão com um adicional devido a evaporação. A parte superior do conjunto é o condensador ligado às mangueiras de água para resfriar. O hexano evapora e no condensador se liquefaz caindo sobre a amostra. Quando atinge a altura máxima do sifão transborda arrastando consigo o óleo; o solvente evapora a temperatura inferior ao óleo e repete o ciclo. De 3 a 6 horas pode-se finalizar a extração retirando-se o hexano antes de transbordar pelo sifão concentrando o óleo no balão de vidro que é levado a estufa por uma hora a 80 °C para evaporar o resto do solvente. Com a massa do óleo obtido determina-se a porcentagem em relação a massa das amêndoas trituradas que é definida como o rendimento de óleo ou teor de óleo.

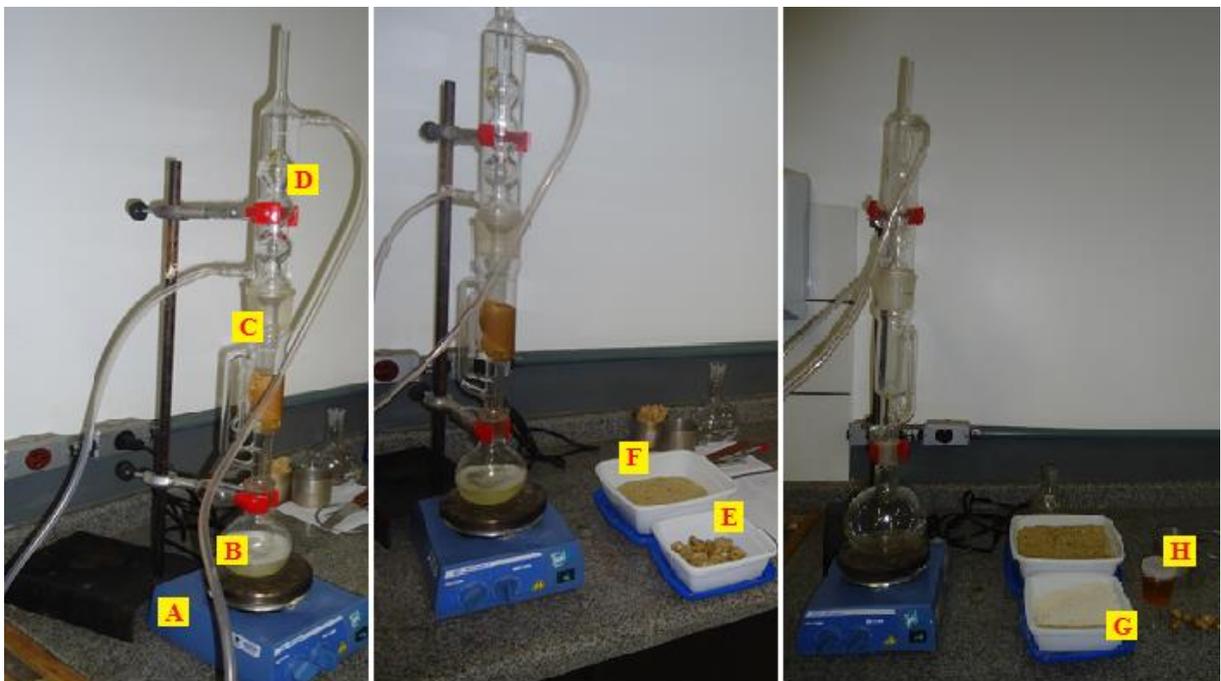


Figura 7 - Extração do óleo. (A) Chapa de aquecimento com agitador magnético; (B) Balão de vidro; (C) Extrator; (E) Sementes inteiras; (F) Sementes trituradas; (G) Torta residual; (H) Óleo de tungue.

Fonte: o autor.

Foram feitas quatro extrações variando-se as massas das amêndoas trituradas de 26,98 a 34,82 g; quantidade de hexano ficou entre 130 e 140 ml e o tempo de 3 h 30 min a 5 h 30 min. A Figura 8 mostra as imagens durante o processo de extração do óleo.

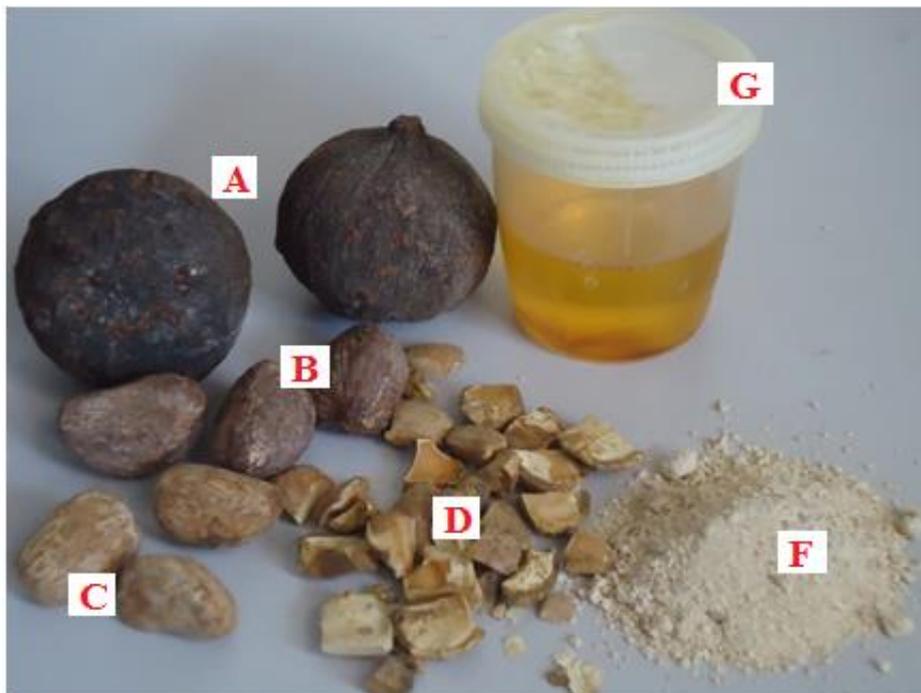


Figura 8 - Fruto inteiro (A), sementes inteiras com a testa (B) e sem a testa (C) sementes quebradas (D), torta residual (F) e óleo de tungue (G).

Fonte: o autor.

3.3 Síntese do biodiesel de tungue

A metodologia utilizada na obtenção do biodiesel do óleo de tungue foi a da transesterificação com catálise homogênea básica. O processo consiste em adicionar ao óleo sob agitação, que pode ser magnética ou mecânica, o catalisador dissolvido no álcool, que age como solvente, deixando reagir por pelo menos uma hora, numa temperatura de 60 a 65 °C. Ao final da reação transfere-se a mistura para um funil de separação onde ocorre a separação das fases: biodiesel e glicerina. O biodiesel passa então para um processo de lavagem e secagem. O diagrama esquemático da Figura 9 mostra os passos do processo.

A reação pode ser otimizada controlando-se as variáveis da reação: tempo, temperatura, tipo do álcool, tipo e concentração do catalisador. Utilizou-se o metanol por sua alta reatividade e o hidróxido de potássio por sua eficiência. A razão molar utilizada foi 9:1 devido a alta viscosidade do óleo de tungue para facilitar a agitação; Fagundes (2011) constatou que para variações da concentração do catalisador a razão molar metanol:óleo de 9:1 não afeta o rendimento do biodiesel. Verificou também que o aumento na concentração do

catalisador favorece a saponificação. Em razão disso usou-se catalisador KOH na concentração de 0,5% em relação a massa do óleo.

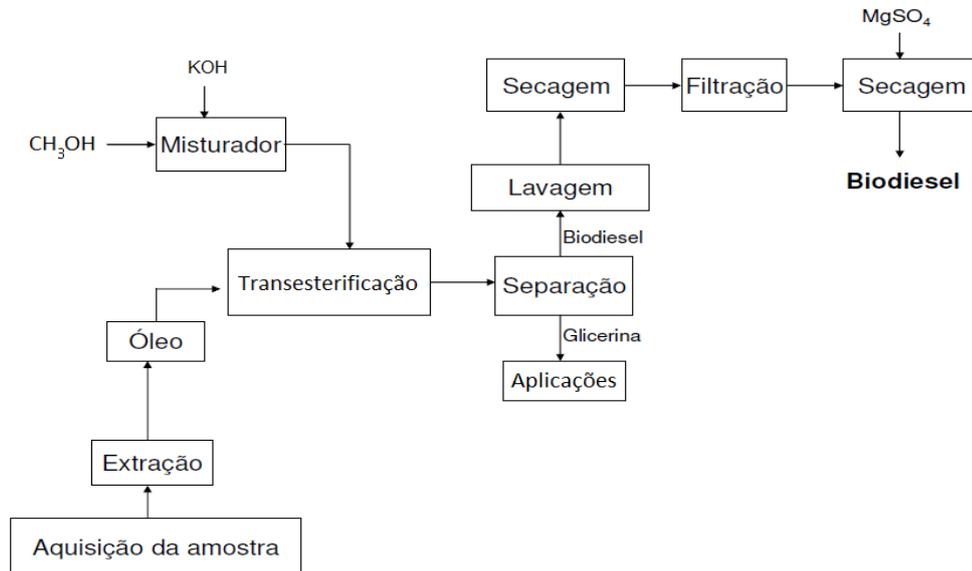


Figura 9: Fluxograma descritivo do método de produção de biodiesel.
Fonte: o autor.

As condições e materiais usados na transesterificação constam na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições e matérias-primas usadas na transesterificação

SÍNTESE DO BIODIESEL COM CATÁLISE BÁSICA	
Materas-primas	óleo de tungue e metanol
Razão molar metanol:óleo	9: 1
Concentração do catalisador	0,5%
Catalisador	KOH
Temperatura	60 °C
Pressão	1 atm
Tempo	1 h 20 min

A massa molar média de um óleo vegetal ($MM_{\text{óleo}}$) pode ser calculada através da equação que consiste em multiplicar por 3 o somatório do produto da porcentagem molar de cada ácido graxo que compõem o óleo, pela massa molar do ácido graxo ($MM_{\text{ácido graxo}}$), dividindo pelo somatório das porcentagens molares dos ácidos graxos, acrescida de 38,04 conforme a expressão (1)

$$MM_{\text{óleo}} = \left(\sum (\% \text{ molar de cada } \text{ác. graxo} \times MM_{\text{ác. graxo}}) / \sum (\% \text{ molares dos } \text{ác. graxos}) \right) \times 3 + 38,04 \quad (1)$$

onde 38,04 é a diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que a substituem; a unidade da massa molar é g mol^{-1} (CHAVES, 2008).

Para determinar a massa molar do óleo de tungue foi montada a Tabela 5 com a composição dos ácidos graxos do óleo de tungue obtidos experimentalmente por Clementin (2010) e as respectivas massas molares.

Tabela 5 - Perfil graxo do óleo de tungue, massa molar dos ácidos e composição

ÁCIDO GRAXO	SÍMBOLO	MASSA MOLAR (g mol^{-1})	COMPOSIÇÃO (%)
Palmítico	C16:0	256,42	2,15
Esteárico	C18:0	284,48	2,52
Oléico	C18:1 (9c)	282,46	5,95
Linoléico	C18:2 (9c, 12c)	280,45	6,76
Linolênico	C18:3 (9c,12c,15c)	278,43	0,93
a-eleosteárico	C18:3 (9c,11t,13t)	278,43	71,63
Henicosanóico	C21:0	326,00	1,85
Docosanóico	C22:0	340,58	5,59

COMPOSIÇÃO: Clementin (2010).

A partir os das massas molares dos ácidos graxos que compõem o óleo de tungue e utilizando a expressão 1 obteve-se a massa molar para o óleo de tungue de 887 g mol^{-1} . O biodiesel utilizado no experimento foi produzido no Laboratório de Biodiesel da UNIOESTE (Figura 10).



Figura 10 - Laboratório de biodiesel da UNIOESTE.

Fonte: o autor.

Os materiais e equipamentos usados no processo foram: chapa de aquecimento, béquer, agitador mecânico, termômetro, funil de separação de fases (Figura 11) e estufa.



Figura 11 - Materiais usados na obtenção do biodiesel.
Fonte: o autor.

As condições e quantidades utilizadas na primeira obtenção do biodiesel foram: 430 g de óleo de tungue; 143 g de metanol; 2,31 g de KOH; temperatura de 60 °C e tempo de 1 h 20 min. A Figura 12 mostra os produtos resultantes do processo.

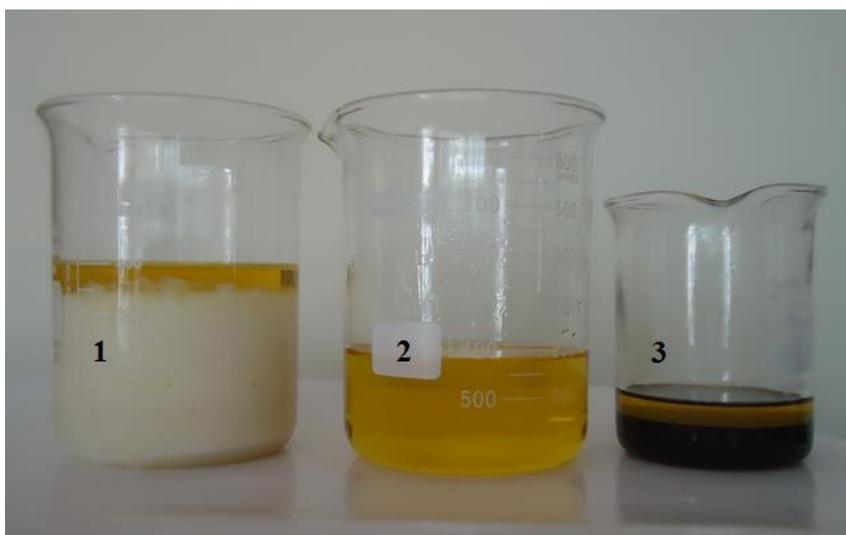


Figura 12 - Produtos da síntese do biodiesel. (1) Resíduo pós lavagem; (2) Biodiesel; (3) Glicerol.
Fonte: o autor.

Em etapas semelhantes foram obtidos no total 2,5 litros de biodiesel de tungue que foram usados nas análises e na implementação no gerador.

3.4 Poder calorífico

Para a obtenção do poder calorífico superior foi usado um equipamento composto de calorímetro isotérmico modelo e2k , vaso calorimétrico, cilindro de oxigênio provido de válvula e dois manômetros para controle da pressão (Figura 13).



Figura 13 - Equipamento para determinação do poder calorífico superior. (A) Calorímetro; (B) Válvula de enchimento; (C) Manômetros; (D) Vaso calorimétrico; (E) Cilindro de oxigênio. (Laboratório da UNIOESTE).

Fonte: o autor.

Uma amostra de biomassa de cada componente do fruto, além do óleo e do biodiesel com massa inferior a 0,5 g é colocada no interior do vaso com oxigênio a alta pressão e levadas para a bomba calorimétrica que quantifica o calor liberado através da combustão em MJ kg^{-1} . Com a massa das cinzas residuais determina-se o teor de cinzas em porcentagem da massa da amostra.

O poder calorífico líquido é obtido por equações matemáticas a partir do poder calorífico superior e da umidade das amostras. O teor de umidade da biomassa para a geração de energia elétrica pode ser calculado na base úmida (ANEEL) ou na base seca (EMBRAPA). A determinação do poder calorífico líquido em kcal kg^{-1} (PCL) com o teor de umidade na base úmida em % (TU) pode ser calculada pela fórmula $\text{PCL} = -52,513 \times \text{TU} + 4543,2$ (BRAND, 2009). Com o teor de umidade em base peso seco em % (H), o cálculo é dado pela fórmula $\text{PCL} = ((\text{PCS} - 25,11 \times \text{H}) / (100 + \text{H})) \times 100$, onde PCS é o poder calorífico superior (QUIRINO, 2000).

Neste procedimento foram determinados através de 3 amostras o poder calorífico superior para: as amêndoas trituradas, as cascas, a torta residual, da testa da semente e do óleo de tungue; também determinou-se para 1 amostra do óleo comercial e 2 amostras de biodiesel.

3.5 Caracterização físico-química do óleo de tungue e do biodiesel

3.5.1 Densidade

As densidades relativas do óleo e do biodiesel de tungue foram determinadas com o método do picnômetro, que é um pequeno frasco de vidro construído de forma que o volume do líquido que contenha seja invariável. Foram utilizados um picnômetro de 12 ml, balança de precisão e água destilada para comparação. O processo consiste em se medir as massas de água e do fluido que completam o picnômetro. A razão entre a massa do fluido e a massa da água é a densidade relativa. Anotando-se a temperatura e a partir dos valores tabelados para a massa específica da água determina-se o volume do picnômetro; a razão entre a massa do fluido e o volume do picnômetro é a massa específica do fluido. A massa específica da água a 25 °C é 997,0 kg m⁻³ e a 20 °C é 998,2 kg m⁻³. As medições com o óleo de tungue foram feitas a temperatura ambiente de 25 °C e nas medições para o biodiesel de tungue a temperatura ambiente era de 20 °C.

Com o uso do picnômetro foram medidas em duplicata as massas do óleo encontrando-se os valores de 11,3636 g e 11,3300 g para o óleo de tungue 12,1435 g para a massa da água a 25 °C. Para o biodiesel de tungue as medidas foram feitas a 20 °C obtendo-se 12,1581 g para a água e 11,0736 g para o biodiesel de tungue.

3.5.2 Índice de acidez

O procedimento para a obtenção do índice de acidez consiste em se adicionar 25 ml de solução de éter/álcool (2+1), neutra, a 2 g de amostra em um frasco Erlenmeyer. Agitar e adicionar 2 gotas do indicador fenolfetaleína. Titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até atingir a coloração rósea. O cálculo é feito com a equação

$$\text{índice de acidez} = (V * f * 5,61) \div P$$

onde V é o número de ml de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação, f o fator da solução de hidróxido de sódio e P o número de gramas da amostra (PREGNOLATTO e PREGNOLATTO, 1985). Na titulação para a obtenção do índice de acidez do biodiesel de tungue utilizou-se 1,7 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 N para 2,0162 g de amostra.

3.5.3 Viscosidade

O teste para se determinar a viscosidade foi feito num banho com água a 40 °C, por escoamento sob gravidade de uma amostra no viscosímetro capilar Cannon-Fenske para líquidos opacos de fluxo reverso, anotando-se o tempo de escoamento e fazendo-se a correção pelo fator do tubo. O cálculo é feito multiplicando-se o tempo de fluxo em segundos pela constante do viscosímetro para o bulbo C. Para um viscosímetro número 150, o valor da constante é 0,035 e a unidade é $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ ou cSt.

No procedimento com o biodiesel de tungue o tempo anotado foi de 5min 32 s.

3.5.4 Ponto de fulgor

O teste que determina o ponto de fulgor consiste na aplicação de uma chama numa amostra de biodiesel colocado num recipiente refratário submetido a aquecimento, com controle de temperatura, até que os vapores gerados se inflamem. O ponto de fulgor é a temperatura registrada pelo termômetro no instante que se observa o primeiro clarão na superfície do combustível.

3.5.5 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do biodiesel é determinada pelo teste Rancimat onde uma amostra de 3 g pré-aquecida a 110 °C é misturada a uma corrente de ar filtrado de 10 L h⁻¹. Os ácidos voláteis formados com a degradação do biodiesel são levados a um recipiente com água destilada onde é medida a condutividade elétrica. O aparelho fornece uma curva de condutividade elétrica. O tempo de indução é o intervalo que vai do início da análise até o momento de variação brusca devido aos produtos da oxidação. Esse intervalo pode ser calculado através da derivada segunda.

3.6 Consumo específico de combustível e rendimento térmico

Os combustíveis usados nos testes de consumo específico e rendimento térmico foram o óleo diesel, para fins comparativos, o biodiesel de tungue produzido no laboratório da UNIOESTE e as blendas em proporção volumétrica de 10, 20, 50 e 75%. Todos os equipamentos utilizados são dos laboratórios da UNIOESETE.

O conjunto motor gerador de energia usado na implementação dos testes é da marca Branco a diesel modelo BD-6500CF com potência máxima de 5,5 kVA, Figura 14. A carga

acoplada é composta de um banco de resistores com a potência nominal selecionada por chaves elétricas no quadro de comando.



Figura 14 - Gerador BRANCO modelo BD-6500CF.
Fonte: o autor.

A medição do combustível foi feita na sequência minuto a minuto com um micromedidor de fluxo Flowmate Oval M III LSF-41-LO mostrado na Figura 15.



Figura 15 - Flowmate OVAL M III LSF- 41-LO.
Fonte: https://www.oval.co.jp/english/gs_home/gbb340e-13.pdf

Um módulo FielderLogger marca Novus de leitura e registro de variáveis analógicas configuráveis por software para sinais de tensão e corrente por fase forneceu potência ativa, potência aparente, potência reativa, fator de potência e consumo de potência hora. A imagem do equipamento está na Figura 16.



Figura 16- Módulo de leitura e registro FieldLogger NOVUS.
Fonte: o autor.

As variáveis foram medidas sobre a carga composta de resistores sendo selecionadas as potências nominais de 1, 2, 3, 4 e 5 kW. A Figura 17 mostra o banco de resistores utilizado.



Figura 17 - Banco de resistores elétricas.
Fonte: o autor.

Os combustíveis utilizados foram o óleo diesel e as blendas B10, o B20, o B50, o B75 e o B100 com biodiesel de tungue.

Com o volume – medido pelo fluxômetro na unidade de tempo – e a massa específica do combustível, calculou-se o consumo de combustível em unidade de massa por tempo que dividido pela potência gerada forneceu o consumo específico em $\text{kg kW}^{-1} \text{h}^{-1}$.

A partir da do consumo em unidade de massa por unidade de tempo e com o valor do poder calorífico do combustível determinou-se a potência térmica consumida pelo motor. A relação entre a potência elétrica gerada e a potência térmica fornecida ao motor vezes 100 fornece o rendimento térmico ou a eficiência do motor em porcentagem.

Nos cálculos do consumo específico e energia calorífica foram utilizados os valores de massa específica de 854 kg m^{-3} e poder calorífico de $10540 \text{ kcal kg}^{-1}$ para o óleo diesel e $909,2 \text{ kg m}^{-3}$ e $9149,1 \text{ kcal kg}^{-1}$ para o biodiesel de tungue.

A Tabela 6 apresenta os dados coletados para o consumo dos combustíveis no micromedidor de fluxo em ml por pulso. Os dados foram convertidos em litros por hora.

Tabela 6 - Dados obtidos no fluxômetro convertidos em L h^{-1}

Potência nominal	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1kW	0,9697	0,9565	0,9105	0,8906	0,8812	0,9118
2kW	1,1491	1,1236	1,1073	1,1044	1,1073	1,1052
3 kW	1,3643	1,3745	1,3837	1,3777	1,3575	1,3587
4 kW	1,4719	1,4936	1,5165	1,4134	1,4639	1,4960
5 kW	1,4358	1,4455	1,3840	1,3661	1,3809	1,4558

Os valores médios de potência obtidos pelo módulo de leitura e registro constam da Tabela 7.

Tabela 7 - Média dos valores de potência coletados pelo FielderLogger em kW

Potência nominal	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1kW	0,8708	0,8687	0,8651	0,8656	0,8627	0,8806
2kW	1,8483	1,8158	1,8023	1,8006	1,7810	1,8590
3 kW	2,7464	2,7084	2,6773	2,6725	2,6417	2,7601
4 kW	3,3082	3,2960	3,2491	3,0390	2,9840	3,3727
5 kW	3,5093	3,5159	3,2578	3,0688	2,8978	3,5441

O volume de combustível com a medida da potência real dissipada na carga determinam o consumo específico e o rendimento térmico das blendas do biodiesel de tungue com o diesel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do fruto

As amêndoas inteiras apresentaram umidade de 4,50% em base úmida; as amêndoas quebradas 3,81% de umidade. As sementes deste experimento foram guardados desde a colheita em março de 2012 até setembro, quando foram feitos os ensaios, em sacos de rafia para permitir a circulação de ar e favorecer a secagem. O clima da região propiciou uma boa secagem. Os resultados obtidos constam da Tabela 8, onde a umidade foi apresentada nas bases úmida e seca devido as duas fórmulas para a determinação do poder calorífico líquido.

Tabela 8: Massa das sementes (Ms) sem umidade (Md), massa de umidade (Ma), umidade na base úmida (Wa) e na base seca

	M _s (g)	M _d (g)	M _a (g)	W _a (%)	W _d (%)
Sementes quebradas	10,1025	9,7175	0,3850	3,81	3,96
Sementes inteiras	12,0529	11,5110	0,5419	4,50	4,71

Sharmaa (2010) na Índia, em condições controladas encontrou 13,24% de umidade; as sementes haviam sido mantidas em embalagens plásticas a 5 °C. Antes do início do ensaio foram aquecidas até a temperatura ambiente de 22 a 25 °C numa umidade relativa do ar de 30 a 40%.

4.2 Extração do óleo

No processo de extração as sementes foram trituradas e acondicionadas no extrator sendo usado hexano como solvente. Foram feitas 4 extrações de óleo variando-se a massa das sementes em 29% e o tempo de 3 h 30 min a 5 h 30 min onde não se anotou influência no rendimento para essas variações. As amostras em separado com as quantidades utilizadas e valores obtidos constam da Tabela 9.

Tabela 9 - Amostras com as massa de sementes (MS), volume de hexano (VH), tempo de extração (TE), massa de óleo (MO) e rendimento (Rd)

	MS(g)	VH(ml)	TE(h)	MO(g)	Rd(%)
Amostra1	26,98	140	3,5	13,29	49,3
Amostra2	29,93	130	4,0	15,74	52,5
Amostra3	34,82	130	5,5	17,54	50,4
Amostra4	30,44	140	4,0	15,28	50,2
MÉDIA					50,60
DESVP					1,41

A média dos rendimentos na extração foi de 50,60% com desvio padrão de 1,41%, tendo como valores mínimo de 49,3% e máximo de 52,5%. Isso indica o grande rendimento de óleo das amêndoas de tungue. Azam (2005) em Nova Deli Índia, em publicação sobre perspectivas e potenciais de ésteres metílicos de ácidos graxos de alguns óleos de sementes não tradicionais para uso como biodiesel afirma que a porcentagem de óleo na amêndoa de tungue é de 57%. Kaut (2009), com sementes fornecidas pela EMBRAPA – Clima Temperado de Pelotas, RS encontrou os valores de 40,12% pelo método de trituração e 41,30% por Soxhlet. Ávila (2010) em plantios comerciais de Fagundes Varela e Veranópolis, RS determinou que a porcentagem média de óleo na amêndoa foi de 47%, tendo como máxima de 52 e mínima de 44%.

4.3 Caracterização físico-química do óleo de tungue

O valor médio obtido para a densidade relativa do óleo foi de $931,5 \text{ kg m}^{-3}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse valor situa-se na faixa de grande parte dos óleos vegetais. Para o óleo de soja Almeida (2011) determinou a densidade em $0,948 \text{ g cm}^{-3}$ a $26 \text{ }^\circ\text{C}$. A Portaria N^o795/93 determina que o óleo de soja deve ser comercializado com densidade entre $0,914$ e $0,922 \text{ g cm}^{-3}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Chen et al. (2010) em Taiwan com o óleo de tungue cuidadosamente armazenado em recipientes de plástico escuro, herméticamente selados e mantidos longe do calor, determinou as seguintes características para o óleo: densidade de 941 kg m^{-3} a $15 \text{ }^\circ\text{C}$; índice de acidez de $1,45 \text{ mg KOH g}^{-1}$; o alto índice de iodo de $161,3 \text{ g I}_2 100^{-1} \text{ g}^{-1}$, devido a grande quantidade de ácido alfaeoleostearico; a alta viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de $102,7 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ atribuída à polimerização do óleo e estabilidade oxidativa de $0,8 \text{ h}$ a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Para satisfazer as especificações da EN14214 misturou o óleo de tungue com óleo de canola e ésteres metílicos de óleo de palma.

O índice de acidez do óleo de tungue medido foi de $4,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Apesar de elevado este índice pode ser reduzido na obtenção do biodiesel controlando-se as variáveis da reação. Na esterificação do óleo de tungue com índice de acidez de 7 mg KOH g^{-1} , usando metanol na razão molar para o óleo de 6:1 com catalisador ácido sólido na temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ obteve-se o biodiesel com índice de acidez de $0,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$ (LIANHUA, 2010). Park et al. (2010) conseguiu reduzir o índice de acidez do óleo de tungue de $9,55 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para $0,72 \text{ mg KOH g}^{-1}$, usando um catalisador ácido heterogêneo, Amberlist-15 (20,8% em relação a massa) e metanol numa razão molar de 7,5:1 em relação ao óleo de tungue com temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, obtendo ésteres metílicos com uma pureza de 90,2%.

4.4 Caracterização físico-química do biodiesel de tungue

A densidade relativa do biodiesel de tungue a 20 °C foi de 910,8 kg m⁻³. Calculou-se a massa específica do biodiesel em 909,2 kg m⁻³ a 20 °C ficando acima da especificação que tem o limite superior em 900 kg m⁻³.

O índice de acidez do biodiesel de tungue foi de 0,473 mg KOH g⁻¹. Este valor ficou dentro dos limites de especificação. Significa que neste processo de transesterificação com os valores das variáveis reativas utilizadas houve um pré-tratamento da acidez do óleo.

A viscosidade cinemática obtida foi de 11,62 mm s⁻², ficando bem acima dos limites da especificação que é entre 3,0 e 6,0 mm s⁻², indicando a possibilidade de utilização do biodiesel de tungue em blendas com óleos de baixa viscosidade e massa específica menor.

A estabilidade oxidativa é definida pelo tempo em que começa a ocorrer a degradação térmica e oxidativa do biodiesel a 110 °C. A medição e a avaliação ocorrem automaticamente de forma precisa no Rancimat.

A unidade de controle do equipamento fornece a curva de condutividade na solução de absorção (água bidestilada) e calcula o primeiro ponto de inflexão através da derivada segunda. A curva obtida para o biodiesel de tungue é a da Figura 18.

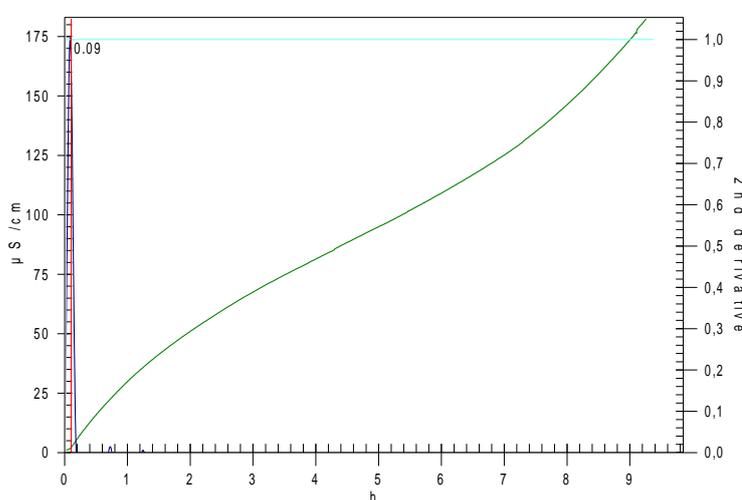


Figura 18: Curva do Rancimat indicando a condutividade pelo tempo de indução e a curva da derivada segunda indicando o período de 0,09 horas.

O índice de estabilidade oxidativa fornecido pelo equipamento é de 0,09 h, indicando nesse período de tempo a presença de alguns ácidos voláteis que oxidam rapidamente. Segue-se um período quase linear até novo ponto de inflexão da curva próximo de 7,8 h. O gráfico deste ponto e o método de determinação gráfica está apresentado na Figura 19. O uso de antioxidantes específicos pode eliminar o primeiro ponto de indução.

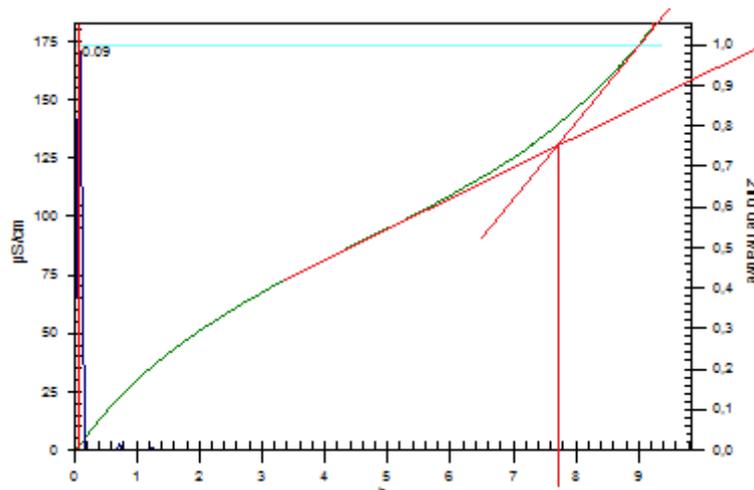


Figura 19 - Determinação gráfica do período de indução para o biodiesel de tungue.

4.5 Potencial energético do tungue

Os resultados obtidos na determinação do poder calorífico superior (PCS) diretamente do calorímetro estão na unidade de MJ kg^{-1} . Foi feita a conversão para a unidade de kcal kg^{-1} por ser mais usual. O teor de cinzas (TC) foi calculado em percentuais. Os valores para as sementes de tungue trituradas constam da Tabela 10.

Tabela 10 - PCS e TC das amêndoas trituradas

SEMENTES	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	MÉDIA	Desvio Padrão
PCS (MJ kg^{-1})	29,34	29,29	29,45	29,36	0,08
PCS (kcal kg^{-1})	7012,67	7000,72	7039,20	7017,45	19,69
TC (%)	1,73	1,80	1,87	1,80	0,07

A Tabela 11 apresenta os resultados do PCS e do TC de 3 amostras de cascas do fruto do tungue secadas a temperatura ambiente. As cascas consistiam do epicarpo, do mesocarpo e do endocarpo triturados e misturados. Os valores médios são: para o PCS $4608 \text{ kcal kg}^{-1}$ e o TC de 0,66%.

Tabela 11 – PCS e TC do pericarpo do tungue

CASCAS	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	MÉDIA	Desvio Padrão
PCS (MJ kg^{-1})	19,00	19,68	19,16	19,28	0,36
PCS (kcal kg^{-1})	4540,15	4704,11	4579,59	4607,95	85,58
TC (%)	0,64	0,61	0,71	0,66	0,05

Na Tabela 12 constam os resultados do PCS e do TC encontrados para as 3 amostras da torta resultante da extração do óleo das sementes de tungue.

Tabela 12 – PCS e TC da torta residual da extração do óleo das sementes

TORTA	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	MÉDIA	Desvio Padrão
PCS (MJ kg ⁻¹)	20,73	20,13	20,40	20,42	0,30
PCS (kcal kg ⁻¹)	4953,39	4810,23	4876,67	4880,10	71,64
TC (%)	2,35	2,07	2,30	2,24	0,15

Vale et al. (2010) analisando o potencial energético das cascas e da torta de pinhão manso, encontrou para o pericarpo PCS de 3641 kcal kg⁻¹ e TC de 14,4%; para a torta o PCS foi de 5122 kcal kg⁻¹ e o TC de 7,95%. No comparativo a casca do tungue apresenta vantagens com menor teor de cinzas e maior calor de combustão; a torta residual do tungue tem um teor de cinzas baixo, indicando boa qualidade na geração de energia térmica.

Os valores PCS e do TC obtidos para a testa da semente, que é a parte que recobre a semente, estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 - PCS e TC da testa da semente

TESTA DA SEMENTE	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	MÉDIA	Desvio Padrão
PCS (MJ kg ⁻¹)	15,09	14,85	15,14	15,03	0,16
PCS (kcal kg ⁻¹)	3606,36	3549,00	3619,50	3591,62	37,49
TC (%)	5,91	5,65	5,85	5,80	0,13

Numa coletânea de Quirino, 2004, de madeiras de diferentes procedências de 258 espécimes o poder calorífico médio é de 4710 kcal kg⁻¹, valor semelhante ao encontrado para o pericarpo de tungue; a testa de semente fica próxima da classificação da palha de milho que é de 3570 kcal kg⁻¹.

Parâmetros atuais que qualificam a biomassa, concedem bônus positivos adicionais para maiores valores de poder calorífico líquido e menores teores de cinza. Os valores de referência são PCL de 1850kcal kg⁻¹ e teores de cinza para cada tipo de biomassa, variando de 1 a 8%. Com base nesses valores todas as partes do fruto do tungue são boas fontes de energia térmica.

O poder calorífico do óleo extraído foi determinado a partir de 3 amostras encontrando-se o valor médio de 38,531 MJ kg⁻¹; também foi determinado o valor de uma amostra de óleo comercial e o valor encontrado foi de 38,146 MJ kg⁻¹. Os valores estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - PCS do óleo extraído das sementes de tungue

ÓLEO EXTRAÍDO	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	MÉDIA	Desvio Padrão
PCS (MJ kg ⁻¹)	38,97	38,08	38,54	38,53	0,45
PCS (kcal kg ⁻¹)	9315,00	9102,00	9210,00	9209,00	106,50

Obs.: PCS de uma amostra de óleo comercial medido foi de 38,146 MJ kg⁻¹ (9117,11 kcal kg⁻¹)

O poder calorífico do biodiesel de tungue obtido foi de 9149 kcal kg⁻¹ (Tabela 15). Os valores de PCS do óleo e do biodiesel de tungue situam-se abaixo do PCS do óleo diesel que é de 10840 kcal kg⁻¹, estando na média dos óleos vegetais.

Tabela 15 - PCS do biodiesel de tungue

BIODIESEL DE TUNGUE	Amostra 1	Amostra 2	MÉDIA	Desvio Padrão
PCS (MJ kg ⁻¹)	38,14	38,50	38,21	0,19
PCS (kcal kg ⁻¹)	9115,68	9200,53	9131,21	45,17

Através do balanço de energia gerada pelo poder calorífico das partes – semente, óleo e torta – pode-se calcular o rendimento do óleo pela relação

$$PC_{\text{óleo}} * m_{\text{óleo}} + PC_{\text{torta}} * m_{\text{torta}} = PC_{\text{semente}}, \text{ onde } m_{\text{óleo}} + m_{\text{torta}} = 1$$

$$38,531 * m_{\text{óleo}} + 20,418 * (1 - m_{\text{óleo}}) = 29,361$$

$$m_{\text{óleo}} = 49,37\%$$

valor semelhante ao rendimento encontrado na extração.

Com os percentuais de massa das partes do fruto secas calculou-se por regra de três o poder calorífico para o fruto seco de tungue em 5051 kcal kg⁻¹ o que é equivalente ao eucalipto (*Eucalyptus pellita*) que tem 5023 kcal kg⁻¹ e as cascas de *Pinus* sp. com 5036 kcal kg⁻¹.

4.6 Consumo específico e rendimento térmico

Com um motor-gerador acoplado ao fluxômetro e ao módulo de leitura e registro determinou-se a quantidade de energia fornecida pelo gerador ao banco de cargas resistivas

em função do combustível usado na alimentação. A partir dos dados coletados determinou-se o consumo específico dos combustíveis em função da carga apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Consumo específico das blendas de tungue e do diesel em $\text{kg kW}^{-1} \text{h}^{-1}$

Carga (kW)	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1	0,9571	0,9525	0,9278	0,9213	0,9287	0,8843
2	0,5344	0,5353	0,5416	0,5492	0,5653	0,5077
3	0,4270	0,4390	0,4556	0,4616	0,4672	0,4204
4	0,3824	0,3920	0,4115	0,4164	0,4460	0,3788
5	0,3517	0,3556	0,3745	0,3986	0,4333	0,3508

O gráfico da Figura 20 mostra um comportamento normal para as blendas e o biodiesel de tungue. As curvas do consumo específico apresentam tendência quadrática onde o menor valor indica a potência de maior eficiência do motor. Os valores são altos para menores demandas de energia diminuindo a medida que a potência solicitada aumenta. Quando a potência requerida é baixa verificou-se que as curvas relativas ao biodiesel de tungue e suas blendas são próximas a curva do diesel afastando-se com o aumento da demanda. Neste caso como há aumento no consumo, a maior viscosidade cinemática do biodiesel de tungue é responsável pelo menor desempenho do motor.

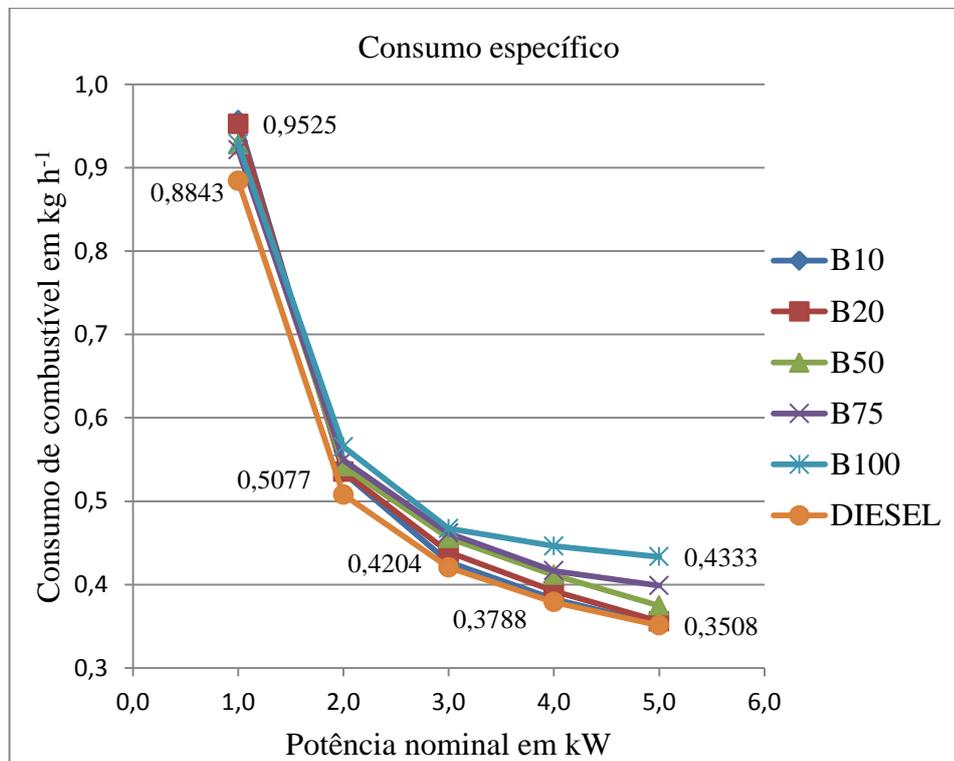


Figura 20 - Comparativo do consumo específico das blendas e do diesel.

A Figura 21 detalha o consumo específico entre o B100 de tungue no comparativo com o óleo diesel. A maior diferença entre os valores das duas curvas é de 7,5% quando utilizou-se a carga nominal de resistências de 5 kW.

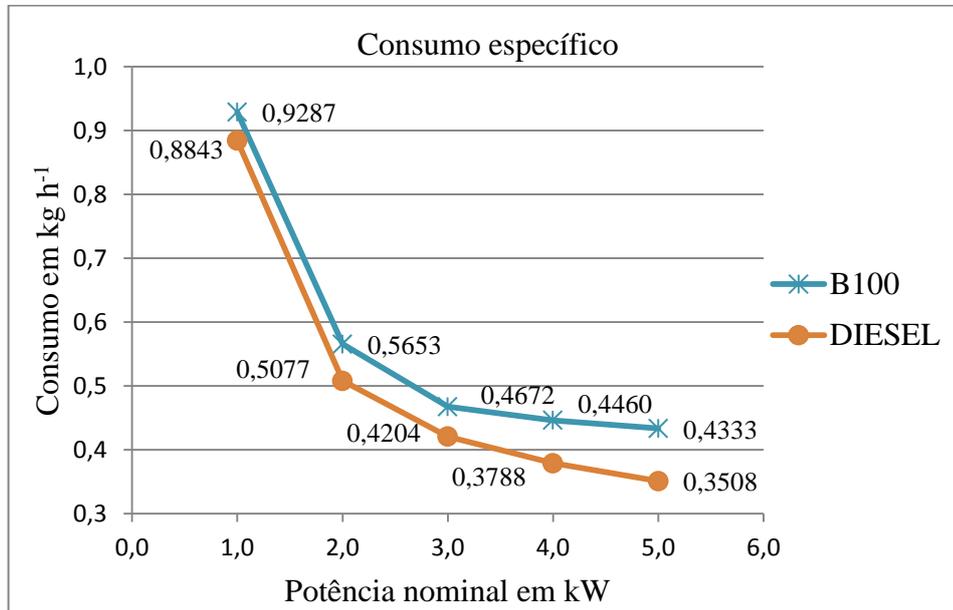


Figura 21 - Curvas comparativas do biodiesel de tungue com o diesel.

A Tabela 17 apresenta os dados relativos ao rendimento térmico dos combustíveis determinados pela razão entre a potência gerada e a potência calorífica entregue pelo combustível. Para uma carga nominal acima de 60% o B10 e o B20 apresentam melhor desempenho do motor devido ao efeito oxigenante do biodiesel de tungue. Para blends com proporções maiores o rendimento térmico diminui em relação ao óleo diesel em razão do seu maior poder calorífico ($10540 \text{ kcal kg}^{-1}$).

Tabela 17 - Rendimento térmico dos combustíveis em %

Carga (kW)	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1	8,7	8,8	9,4	9,9	10,1	9,2
2	15,5	15,7	16,2	16,5	16,6	16,1
3	19,4	19,1	19,2	19,7	20,1	19,4
4	21,6	21,4	21,3	21,8	21,1	21,6
5	23,5	23,6	23,4	22,8	21,7	23,3

O gráfico da Figura 22 mostra o rendimento térmico dos combustíveis pela composição das blends em função da carga. Nota-se que há um equilíbrio na eficiência de conversão da energia térmica. Ocorre perda mais significativa para o biodiesel de tungue na proporção de 100% para cargas nominais acima de 50%. Isto é devido a maior viscosidade

cinemática do biodiesel de tungue onde a maior solicitação de combustível pelo motor implica na dificuldade de pulverização dos bicos injetores.

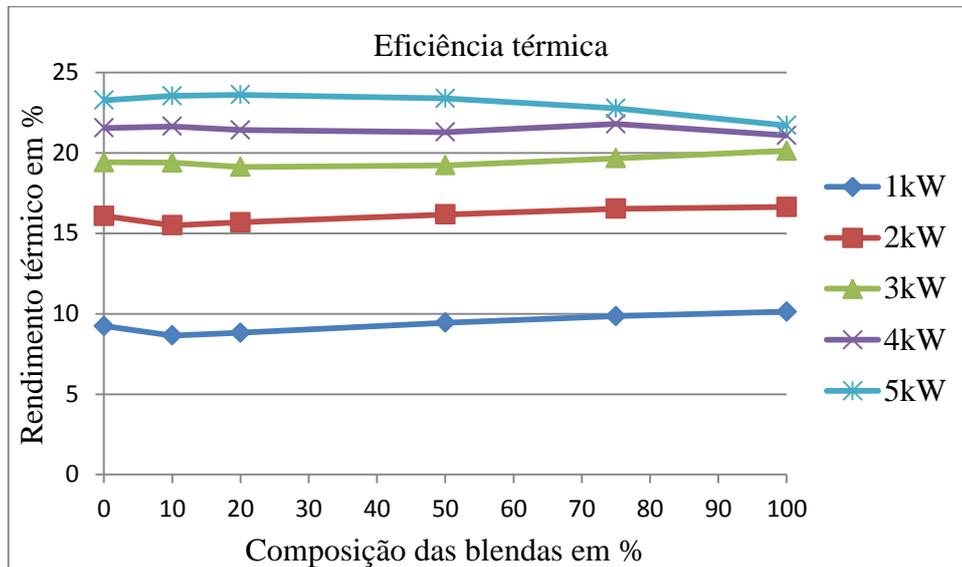


Figura 22 - Rendimento térmico dos combustíveis.

O aumento percentual de biodiesel nas blendas amplia a diferença do rendimento deste em relação ao óleo diesel com o aumento da demanda de potência. O gráfico da Figura 23 ilustra o comportamento do biodiesel de tungue em relação ao diesel mostrando as diferenças dos rendimentos térmicos e evidenciando um ponto de inversão entre as curvas..

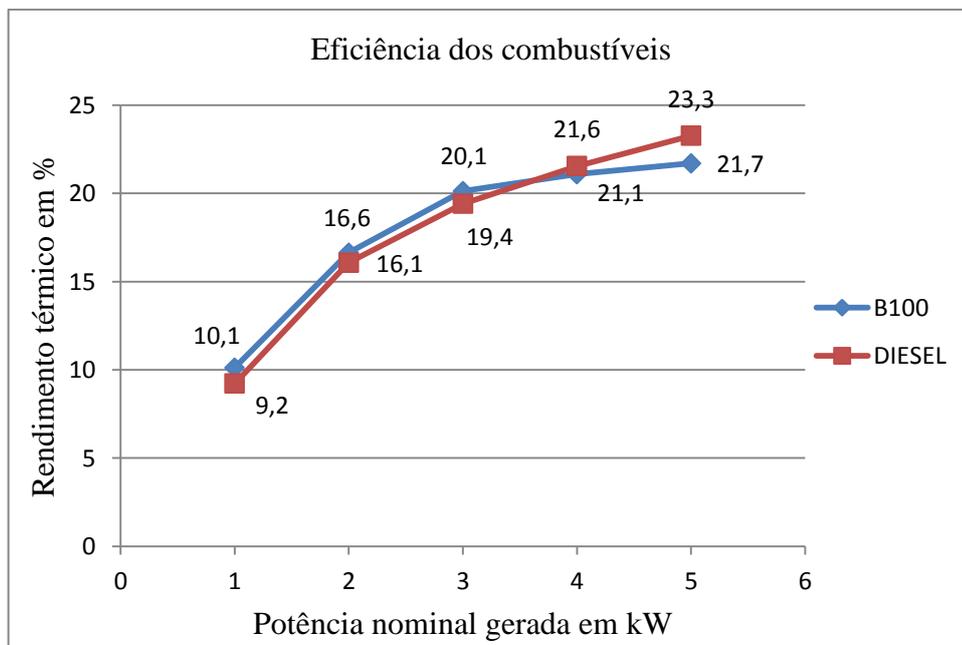


Figura 23 - Curvas comparativas do rendimento térmico do biodiesel de tungue com o diesel.

A Tabela 18 mostra o consumo energético com base na conversão da energia térmica dos combustíveis em potência elétrica dissipada nas cargas resistivas. Devido ao fato do

biodiesel de tungue ter maior massa específica as curvas se aproximam com a meor carga; com a maior carga as curvas se afastam em razão do maior poder calorífico do diesel.

Tabela 18 - Consumo energético dos combustíveis em kJ s^{-1} pela potência gerada

Potência (kW)	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1	11,561	11,345	10,593	10,152	9,875	10,833
2	12,910	12,751	12,367	12,103	12,022	12,439
3	15,472	15,686	15,605	15,258	14,904	15,450
4	18,477	18,674	18,791	18,355	18,972	18,561
5	21,239	21,179	21,379	21,960	23,035	21,487

O gráfico da Figura 24 apresenta as curvas para os combustíveis utilizados, relacionando a potência térmica fornecida ao gerador em J s^{-1} com a potência gerada em kW. Esta curva identifica um ponto de convergência onde o rendimento de todos os combustíveis apresentam um desempenho praticamente igual. Este ponto situa-se em torno de 60% da carga nominal.

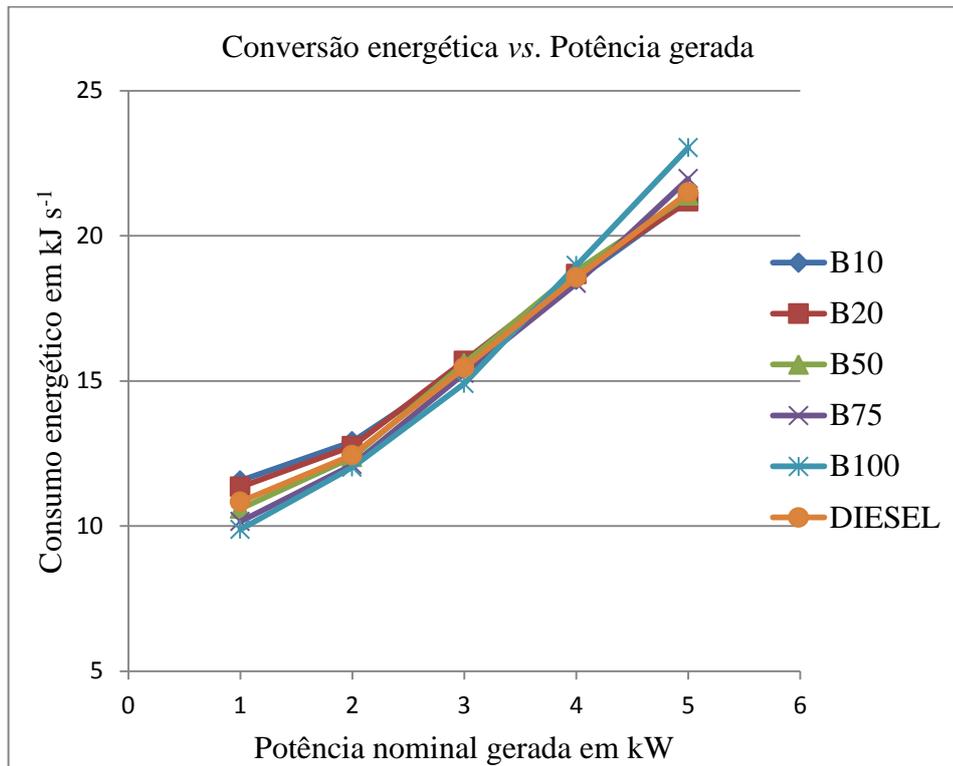


Figura 24 - Curvas de conversão de energia térmica em potência elétrica.

Outras curvas que relacionam o consumo de combustível com o desempenho do gerador são as que mostram o consumo de combustível em unidade de massa por tempo ou em unidade de volume por tempo.

A partir dos dados do consumo específico foi construída a Tabela 19 que mostra o consumo de combustível em quilogramas por hora. Estes dados permitem determinar a autonomia do gerador em função do reservatório de combustível.

Tabela 19 - Consumo dos combustíveis em kg h^{-1}

Carga (kW)	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1	0,957	0,953	0,928	0,921	0,929	0,884
2	1,069	1,071	1,083	1,098	1,131	1,015
3	1,281	1,317	1,367	1,385	1,402	1,261
4	1,530	1,568	1,646	1,666	1,784	1,515
5	1,758	1,778	1,873	1,993	2,166	1,754

As quantidades de massa por unidade de tempo geram o gráfico da Figura 25 de consumo em quilogramas por hora.

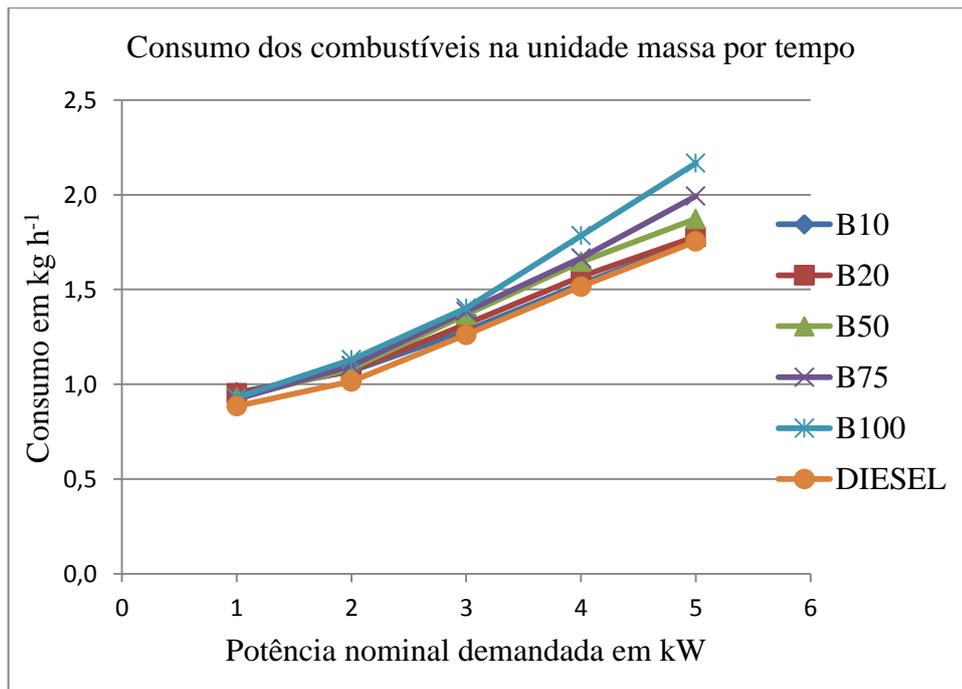


Figura 25 - Consumo dos combustíveis em quilogramas por hora.

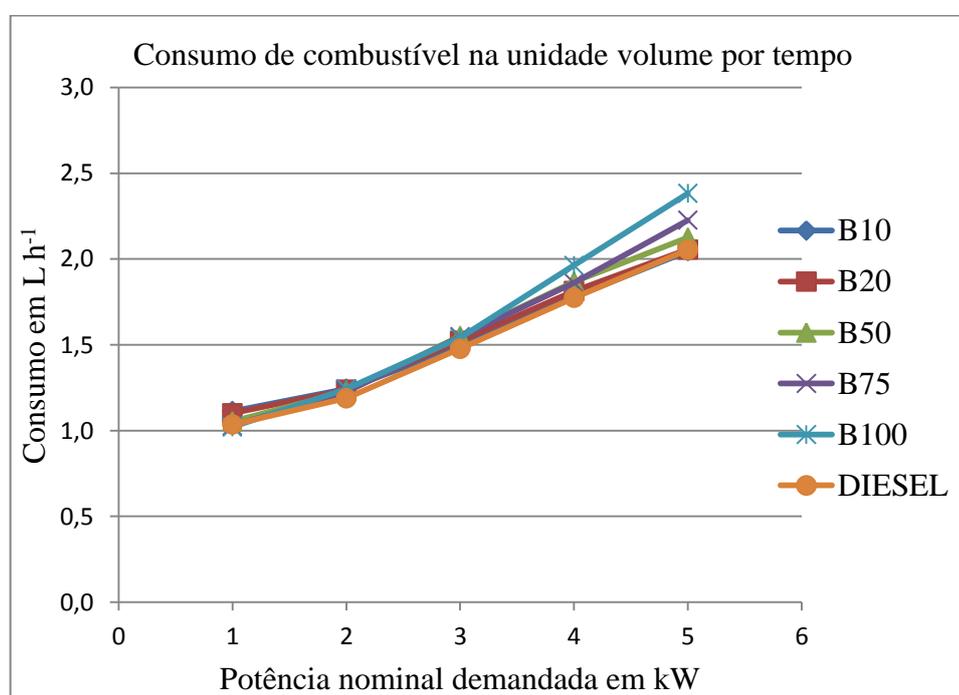
O fato de o biodiesel de tungue ter maior massa específica do que o óleo diesel mostra no gráfico o maior consumo na unidade de massa das blendas para baixa demanda de potência. Para cargas onde a solicitação de potência é mais elevada as massas das blendas B10 e B20 praticamente se equivalem as do diesel na proporção de até 20%.

Como também é bastante usual medir-se o consumo de combustíveis na unidade de volume por tempo a Tabela 20 apresenta os dados de consumo em litros por hora.

Tabela 20 - Consumo dos combustíveis em L h⁻¹

Carga (kW)	B10	B20	B50	B75	B100	DIESEL
1	1,113	1,101	1,052	1,029	1,021	1,035
2	1,243	1,238	1,229	1,227	1,243	1,189
3	1,490	1,522	1,550	1,546	1,542	1,477
4	1,780	1,813	1,867	1,860	1,962	1,774
5	2,046	2,056	2,124	2,226	2,383	2,054

O consumo de combustível na unidade de volume por tempo está representado no gráfico da Figura 26 em litros por hora.

**Figura 26 - Consumo de combustível em litros por hora.**

A medida de consumo em litros é importante porque a comercialização dos combustíveis é feita com base nessa unidade de medida. As bombas dosam o combustível através do volume. Os instrumentos de medida de vazão também fazem a leitura em unidades de volume.

5. CONCLUSÕES

A árvore do tungue é uma fonte de biocombustíveis de segunda geração. Os dados obtidos neste experimento mostram o alto poder energético do fruto além da obtenção do óleo e do biodiesel. O fruto do tungue apresentou as seguintes percentuais de massa: 46,32% de cascas (pericarpo), 24,83% para testas das sementes e 28,85% para as sementes. As sementes forneceram 50,6% de sua massa em óleo.

O potencial energético do fruto foi obtido a partir da determinação dos valores do poder calorífico superior (PCS) e o teor de cinzas (TC). Para a casca do fruto – o pericarpo composto do epicarpo, mesocarpo e endocarpo – o PCS foi 4608 kcal kg⁻¹ e o TC 0,66%. Para a testa da semente o PCS foi de 3592 kcal kg⁻¹ e com TC de 5,80%. Para semente triturada o PCS foi 7017 kcal kg⁻¹ com TC de 1,80%. A torta residual da extração do óleo apresentou PCS de 4880 kcal kg⁻¹ com TC de 2,24%. A média de energia térmica total calculada para o fruto seco é de 5051 kcal kg⁻¹ com um TC médio total de 2,27%.

O PCS obtido para o óleo de tungue foi 9209 kcal kg⁻¹ e a densidade relativa 931,5 kg m⁻³ a 25 °C; o índice de acidez obtido foi de 4,5 mg KOH g⁻¹.

O biodiesel do óleo de tungue apresentou os seguintes parâmetros: densidade relativa de 910,8 kg m⁻³ a 20 °C; massa específica de 909,2 kg m⁻³ a 20 °C; índice de acidez de 0,473 mg KOH g⁻¹; viscosidade cinemática de 11,62 mm² s⁻¹; e o poder calorífico foi de 9149 kcal kg⁻¹. As curvas do consumo específico indicam boa eficiência com bom rendimento térmico. O consumo específico a plena carga foi de 0,433 kg kW⁻¹ h⁻¹ com rendimento térmico de 21,7%. Nas blendas para a composição até 50% apresentou rendimento térmico igual ao diesel.

A facilidade de cultivo desta planta, a diversidade de aplicações, o grande potencial energético e econômico tornam a árvore do tungue promissora no sentido de ampliar os estudos a fim de otimizar as suas aplicações.

6. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, I. R. et al. **Zoneamento climático da cultura do Tungue na Região Sul do Brasil**. Embrapa Clima Temperado Pelotas, RS. Documento 358. ISSN 1516-8840 Dezembro, 2012.
- ALMEIDA, J. K. P. et al. **Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples**. XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual: Desafios da Engenharia de Produção na Consolidação do Brasil no Cenário Econômico Mundial Belo Horizonte, MG, Brasil, 04 a 07 de outubro de 2011.
- ÁVILA, D. T. et al. **Potencialidade da cultura do tungue (*Aleurites fordii*) no Rio Grande do Sul**. Artigo em anais de congresso (CPACT) : [332], Embrapa Clima Temperado, Pelotas – RS, 2010. Disponível em <<http://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/866426/1/012.pdf>>. Acesso em 23/07/2013.
- AZAM, M. M. et al. **Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India**, Biomass and Bioenergy, v.29, p.293–302, 2005.
- BALDEZ, E. E. et al. **Employment polyurethane foam for the adsorption of methylene blue in aqueous medium**. Journal of Hazardous Materials, **159**, 580-586 (2008).
- BARROSO, G. M. et al. **Frutos e sementes: morfologia aplicada à sistemática de dicotiledôneas**. Viçosa: Editora da Universidade Federal de Viçosa, 1999. 443 p.
- BRAND, M. A. et al. **Parâmetros de Controle da Qualidade e Preço da Biomassa Florestal para a Geração de Energia**. Revista P&D da ANEEL N° 3, Jun 2009 – Projeto de Geradoras 36-38. Disponível em <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/REVISTAP&D3.PDF> Acesso em 27/07/2013.
- BRIANE, D.; DOAT, J. **Guide technique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois**. Aix-en-Provence, ÉDISUD, 1985. 180p.
- CAVIGLIONE, J. H. et al. **Cartas climáticas do Paraná**. Londrina: IAPAR. 2000. CD.
- CHANG, C. C. & WAN, S. W. **China's Motor Fuels from Tung Oil**. Industrial and Engineering Chemistry, 1947, 39 (12), pp. 1543-1548. ACS Publications.
- CHAVES, A. T. C. A. **Otimização do processo de produção de biodiesel etílico do óleo de girassol (*Helianthus annuus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN. Disponível em http://www.ppgq.quimica.ufpb.br/dissertacoes/Dissertacao_Aniger_Chaves.pdf Acesso em 06/07/2013.
- CHEN, Y. H. et al. **Biodiesel production from Tung (*Vernicia montana*) oil and its blending properties of different fatty acid compositions**. Bioresource Technology 101 (2010) 9521–9526
- CLEMENTIN, R. M. **Utilização do óleo de tungue na produção de biodiesel**. Simpósio estadual de Agroenergia. Agosto de 2010. Pelotas – RS.
- DUKE J. A. **Handbook of energy crops**. Purdue: Purdue University, EUA, 1983. Disponível em: <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/duke_energy/Aleurites_fordii.html>. Acesso em: 18 de Junho de 2010.

DYER, J. M.; SHOKEY, J. M. **Quality and Utilization of Agricultural Products**. An ARS national program (n. 306), New Orleans. Disponível em www.nps.ars.usda.gov Acesso em 01/08/2013.

FAGUNDES, C. A. M. **Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja**. Dissertação de mestrado, 2011. Disponível em http://www.argo.furg.br/bdtd/tde_arquivos/17/TDE-2011-08-11T133233Z-311/Retido/DISSERTACAO%20CassiaFagundes.pdf Acesso em 03/08/2013.

FANTAZZINI, D. et al. **Global Oil Risks in the Early 21st Century**. Published in Energy Policy, Volume 39, Issue 12, December 2011, Pages 7865-7873.

FREIRE, R. M. M. **Cultivo do Algodão Herbáceo na Agricultura Familiar**. Sistemas de Produção, 1 - 2a. Edição ISSN 1678-8710 Versão Eletrônica Set/2006. Disponível em http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar_2ed/subproduto.html

GOLFETTO, D. C. et al. **Estudo e aplicação da amêndoa do tungue (*Aleurites fordii*) na produção do biodiesel**, Revista Científica da Faculdade de Educação e Meio Ambiente, v.2, n.1, p.55-68, 2011.

GRUSZYNSKI, C. et al. **Misturas de casca de tungue e casca de arroz carbonizada no enraizamento de crisântemo ‘golden polaris’ sob método de transpiração**. Revista Brasileira de Horticultura Ornamental, Campinas - SP, v. 9, n. 1, p. 63/70, 2003.

HASS, D. C. et al. **Estudo do óleo de tungue: caracterização físico-química e espectroscópica**. XIX Encontro de Química da Região Sul Tubarão, 7 a 9 de novembro de 2012.

HELWANI, Z. **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review**. Fuel Processing Technology, 90, 1502-1514, 2009.

IAPAR. **Cartas Climáticas do Paraná. Classificação Climática - Segundo Köppen**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 2012. Disponível em: <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=597>. Acesso em 15/09/2012.

KAUTZ, J. **Síntese de biodiesel de Tung (*Aleurites fordii*) via diferentes fontes de óleo**. 4º CONGRESSO internacional de BIOENERGIA. XVII ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, Rio Grande – RS, 2009.

LIANHUA, L. et al. **Esterification of high FFA Tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor**. Biomass and bioenergy, 34, 496-499, 2010.

LUZ, M. L. G. S. **Determinação de umidade em grãos**. Universidade Federal de Pelotas. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/PalestraMedicao.pdf> Acesso 21 Jan 2014.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass**. Applied Environmental Research Centre Ltd, Tey Grove, Elm Lane, Feering, Colchester CO5 9ES, UK. Bioresource Technology 83 (2002) 37–46

MEHER, L. C. et al. **Methanolysis of *Pongamia pinnata* (karanja) oil for production of biodiesel**. Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 63, November 2004, pp. 913-918

MEHER, L. C. et al. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 10, Issue 3, June 2006, Pages 248–268

- MURUGESAN, A. et al. **Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 13, Issue 4, May 2009, Pages 825–834
- NAVA, D. E., et al. **Insetos praga e benéficos na cultura do tungue** — Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2009. 16 p. — (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 276).
- NEUMANN, M. G. et al. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**. Química Nova, 23, 818-824 (2000).
- PACHECO, C. R. F. **Curso de Especialização em Papel e Celulose**. Disponível em http://sites.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/pacheco_secagem_cap_1.pdf
- PARK, J. Y. et al. **Production and characterization of biodiesel from Tung oil**. Appl. Biochem. Biotechnol., 148:109-117, 2008.
- PEIXOTO, A. R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo, Editora Nobel, 1973, pp. 57-77.
- PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Disponível em <http://www.ppgq.quimica.ufpb.br/dissertacoes>. Acesso 05/10/2013.
- PREGNOLATTO, W.; PREGNOLATTO, N. P. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985
- QUIRINO, W.F., 2000. **Utilização energética de resíduos vegetais**. LPF/IBAMA. Disponível em <http://www.mundoflorestal.com.br/arquivos/aproveitamento.pdf>
- QUIRINO, W.F., 2004. **Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos**. Renabio - Biomassa & Energia, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004
- RENNÓ, J. M. **O petróleo no Brasil e no mundo**. Carta Mensal, Fevereiro de 2011, n. 671, p. 67. Disponível em www.cnc.org.br. Acesso em 10/10/2012.
- SELL, H. M., and BEST, A. H. **The Isolation of Sucrose from Tung Kernels**. Jour. Oil and Soap 18: 146. 1941.
- SHARMA, V. et al. **Physical properties of Tung seed: An industrial oil yielding crop**. Industrial Crops and Products 33 (2011) 440–444
- SILVA, D. **Avaliação da eficiência energética em uma indústria de painéis compensados**. 182 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- SMITH, L. B. et al. **Flora ilustrada catarinense: As plantas Euforbiáceas**. Planejada e editada por RAULINO REITZ, Itajaí, SC, BR 1988.
- VALE, A. T. Et al. **Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*)**. Cerne, Lavras, v. 17, n. 2, p. 267-273, abr./jun. 2011
- VIEIRA, F. V. e VERÍSSIMO, M. P. **Crescimento econômico em economias emergentes selecionadas: Brasil, Rússia, Índia, China (BRIC) e África do Sul**. Economia e Sociedade, Campinas, v. 18, n. 3 (37), p. 513-546, dez. 2009.
- WERLANG, E. B. et al. **Estudo da cinética dos adsorventes de torta de Tungue produzidos em condições diferentes de pirólise**. XIX Encontro de Química da Região Sul Tubarão, 7 a 9 de novembro de 2012.