

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**LQT – LABORATÓRIO DE QUIMIOMETRIA DO TRIÂNGULO**

Flaysner Magayver Portela

**PRODUÇÃO DE BIODIESEIS ETÍLICO E METÍLICO DE PINHÃO  
MANSO USANDO DIFERENTES ROTAS CATALÍTICAS**

Uberlândia

2015

Flaysner Magayver Portela

**PRODUÇÃO DE BIODIESEIS ETÍLICO E METÍLICO DE PINHÃO  
MANSO USANDO DIFERENTES ROTAS CATALÍTICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

**Uberlândia**

**2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

P843p  
2015      Portela, Flaysner Magayver, 1986-  
                Produção de biodiesel etílico e metílico de pinhão manso usando  
                diferentes rotas catalíticas / Flaysner Magayver Portela. - 2015.  
                97 f. : il.

Orientador(a): Waldomiro Borges Neto.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Biocombustíveis - Teses. 3. Catálise - Teses.  
4. Pinhão-manso - Teses. I. Borges Neto, Waldomiro. II. Universidade  
Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.  
III. Título.

CDU: 54

---



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 42/PPQUI.

DATA: 27/11/2015

DISCENTE: Flaysner Magayver Portela

MATRÍCULA: 11113QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Produção de biodiesel etílico e metílico de pinhão manso usando diferentes rotas catalíticas.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

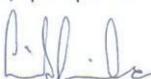
LINHA DE PESQUISA: Química de Produtos Naturais.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo da cadeia produtiva do pinhão manso e da produção de biodiesel etílico e metílico por diferentes rotas catalíticas.

Às quatorze horas do dia vinte e sete de novembro do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, no Bloco 51, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Frederico Garcia Pinto, da Universidade Federal de Viçosa, Luciano de Almeida Pereira, da Universidade Federal de Minas Gerais, Alam Gustavo Trovó e Roberto Chang, do Instituto de Química da UFU e Waldomiro Borges Neto, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto – UFV

  
Prof. Dr. Luciano de Almeida Pereira – UFMG

  
Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

  
Prof. Dr. Roberto Chang – IQUFU

  
Professor(a) Orientador(a): Waldomiro Borges Neto – IQUFU

“Don't only practice your art, but force your way into its secrets, for it and knowledge can raise the men to the divine.”  
(Ludwig van Beethoven)

## **Agradecimentos.**

Ao Deus Criador, dono e consumador da minha fé em todos os seguimentos da minha jornada.

À Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de desenvolver os meus conhecimentos.

À minha esposa (Laís Theodoro Saraiva) e filho (Kalil Theodoro Portela) pela paciência e apoio nos momentos mais difíceis.

À meus pais (Jonas Portela e Maria Divina Pereira Portela) e familiares pelo apoio incondicional, fé, dedicação e auxílio em todas as etapas de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto que mesmo a distância me auxiliou, com contribuição singular, principalmente com seu conhecimento e paciência.

Ao professor Dr. Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones (*in memoriam*) pela orientação, amizade e ensinamentos que ressoam em mim mesmo na sua ausência.

Aos professores doutores da FACIP-UFU (André Luiz dos Santos, Antônio Carlos Ferreira Batista, Hugo de Souza Rodrigues, Regina Massako Takeuchi, Rosana Maria Nascimento de Assunção), que me ajudaram diretamente e auxiliaram no desenvolvimento de minha Tese, disponibilizando sua infraestrutura e, principalmente, seu conhecimento para a realização dos experimentos.

Aos colegas de laboratório que contribuíram grandemente na construção do conhecimento laboratorial, nas discussões sobre a pesquisa e na execução dos inúmeros experimentos realizados para esse trabalho.

Aos colegas de trabalho (Ana Rúbia Muniz dos Santos Pereira, Diesley Martins da Silva Araújo, João Batista Guimarães, Nilson Roberto Pereira e Sabrina Dias Ribeiro) que me apoiaram nas atividades e auxiliaram nos momentos que tive que me ausentar.

À Mayta Mamede Negreto Peixoto, Secretária da Pós-Graduação, pela eficiência e atenção em atender sempre que necessário.

Ao Instituto de Química pela intensa colaboração e disposição na resolução das diversas problemáticas que envolveram o meu trabalho.

À Faculdade de Ciências Integradas do Pontal pelas liberações e permissões para cumprir com meus objetivos na conclusão da Tese.

À todos meus amigos no incentivo e apoio moral para a realização dos trabalhos.

## RESUMO

O Pinhão Manso é uma oleaginosa com enorme potencial para a produção de óleo vegetal, e se adapta muito bem ao clima e ao solo brasileiro, incluindo, a região da caatinga. Este trabalho avalia diferentes formas de extração de óleo e produção do biodiesel a partir do Óleo de Pinhão Manso Bruto (OPMB). Os testes de extração foram realizados com diferentes solventes, comprovando que o uso do etanol pode aumentar o rendimento da extração de 36% para 39% em massa. Além disso, o uso de catalisadores ácidos durante a extração com solventes reduz a acidez do óleo de 25,93 mg de KOH/g para 0,52 mg de KOH/g. A partir do OPMB e do uso de planejamento fatorial fracionado e CCD otimizou-se as condições reacionais da produção do biodiesel metílico de Pinhão Manso (BMPM) por meio da catálise two-step, sendo cada etapa otimizada separadamente. Na esterificação (1<sup>a</sup> etapa) avaliou-se as seguinte variáveis: Temperatura (TP), Tempo reacional (TR), % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Razão Molar (álcool:óleo) (RM), Tipo de Álcool (TA) e Velocidade de Rotação (VR), obtendo um ponto de máximo no CCD, determinando que as melhores condições para esterificação do OPMB são: TP de 57,3 °C, TR de 173 minutos, 0,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (m/m), RM (álcool:óleo) de 11,4:1, metanol como TA e VR de 400 rpm, gerando assim um Óleo de Pinhão Manso tratado (OPMT) com acidez de 0,49 mg de KOH/g. Em seguida, também foi otimizada a transesterificação (2<sup>a</sup> etapa) do OPMT avaliando as variáveis: TA, TP, RM, TA e porcentagem de KOH, obtendo um rendimento máximo de 97,50%, nas seguintes condições: metanol como TA, TP de 35 °C, RM de 10,0:1, TR de 49,8 minutos e % de KOH de 1,26%. Além disso, foram produzidos os catalisadores heterogêneos: Poliestireno Expandido Sulfonado (PSES) e o Cloreto de Polivinila Sulfonado (PVCS), os quais apresentaram 0,43 e 0,32 mmols de grupos ácidos/g, respectivamente. Suas aplicações como catalisadores heterogêneos nas condições otimizadas resultaram em uma esterificação de 93,33% para o PSES e 91,45% para o PVCS. Os biodiesel foram preparados a partir do OPM tratado com: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PSES e PVCS nas condições otimizadas, determinando-se suas propriedades físico-químicas. A qualidade dos biodiesel obtidos neste trabalho foi avaliada através de parâmetros estabelecidos pela ANP, sendo observada pelos resultados obtidos que o Pinhão Manso é uma opção viável para ser utilizado como matéria prima para a produção deste combustível.

**Palavras-chave:** Biocombustível. Otimização. Catálise two-step. *Jatropha curcas*. Catálise heterogêneo.

## ABSTRACT

The *Jatropha curcas* is an oilseed with large potential for production of vegetable oil and adjust very well to Brazilian's climate and soil, including the region of the Caatinga. This study evaluates different forms of oil production and extraction of biodiesel from crude *Jatropha curcas* oil (OPMB). Extraction tests were carried out with different solvents, showing that the use of ethanol increases the process efficiency process from 36% to 39% in mass. Furthermore, the use of acid catalysis during the solvent extraction reduces the oil's acidity from 25.93 mg KOH/g to 0.52 mg KOH/g . Using the OPMB as start material in a fractional factorial design and central composite design (CCD) to optimize the reaction conditions for production of biodiesel from *Jatropha curcas* (BMPM) optimized through the two-step catalysis, optimizing each step separately. In esterification (1<sup>st</sup> Step) the following variables were evaluated: Temperature (TP), Time reaction (TR), % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Molar ratio (alcohol:oil) (RM), Alcohol type (TA) and Rotation speed (VR). The study obtained a maximum point at the central composite design (CCD), determining the best conditions to esterify the OPMB in: TP of 57.3 °C, TR of 173 minutes, 0.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (w/w), RM (alcohol: oil) of 11.4: 1, methanol as TA and VR 400 rpm, producing a treaty *Jatropha curcas* oil (OPMT) with acidity at 0.49 mg KOH/g. Then was also optimized the transesterification reaction (2<sup>nd</sup> step) of OPMT evaluating the variables: TA, TP, RM, TA and % de KOH, obtaining a maximum yield of 97.3% under the following conditions: methanol as TA, TP 35 °C, RM of 10.0: 1, TR 49.8 minutes and 1.26% of KOH. Also are produced, heterogeneous catalysts from recyclable material, expanded polystyrene sulfonated (PSES) and sulfonated polyvinyl chloride (PVCS) that showed 0.43 and 0.32 mmol of acid groups/g, respectively. Using the heterogeneous catalysts in optimized conditions to esterify the OPMB a percentage of esterification (% E) of 93.33% for the PSES and 91.45% for PVCS. The biodiesels were prepared from OPM treated with: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PSES and PVCS in optimized conditions, determining your physicochemical properties. The quality of the biodiesels obtained in this study was assessed by parameters established by ANP, observing that *Jatropha curcas* is a viable option for use as a raw material to product this biofuel.

**Keywords:** Biofuel. Optimization. Two-step catalysis. *Jatropha curcas*. Heterogeneous catalysis.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Oferta interna de energia brasileira 2014.....	17
Figura 2: Redução das emissões do biodiesel comparada com o diesel.....	18
Figura 3: Matéria prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil. ....	22
Figura 4: Consumo dos diferentes produtos da soja (safra 2014/2015) .....	23
Figura 5: Produtividade de óleo por hectare de diferentes oleaginosas .....	26
Figura 6: Estrutura dos ésteres de forbol presentes no Pinhão Manso .....	28
Figura 7: Frutos e sementes de Pinhão Manso .....	29
Figura 8: Representação mais comum de fosfolipídeo.....	31
Figura 9: Mecanismo da Reação de Hidrólise de TAG na presença de umidade.....	32
Figura 10: Mecanismo da Reação de Esterificação de AGL.....	33
Figura 11: Mecanismo da Reação de Transesterificação por Catálise Básica .....	33
Figura 12: Mecanismo da Reação de Saponificação de TAGs .....	34
Figura 13: Mecanismo da Reação de Neutralização de AGL .....	34
Figura 14: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo.....	36
Figura 15: Mecanismo da Reação de sulfonação do poliestireno .....	38
Figura 16: Mecanismo da Reação de sulfonação do PVC .....	38
Figura 17: Sementes de Pinhão Manso trituradas .....	42
Figura 18: Sistema de extração por Soxhlet.....	42
Figura 19: Mecanismo da reação de deslignificação.....	46
Figura 20: Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873.....	54
Figura 21: Esquema da análise de viscosidade.....	58
Figura 22: Espectros de FT-MIR das diferentes amostras de OPM .....	61
Figura 23: Gráfico de Pareto obtido no planejamento fatorial fracionado $2^{6-2}$ para esterificação do OPMB .....	64
Figura 24: Superfície de Resposta da temperatura em função da razão molar (álcool:óleo).....	66
Figura 25: Gráfico de Pareto do CCD do OPMB .....	67
Figura 26: Gráfico de Pareto do Planejamento Fatorial Fracionado $2^{5-2}$ da Transesterificação do OPMT.....	69
Figura 27: Superfície de Resposta do CCD da transesterificação do OPMT .....	71
Figura 28: Gráfico de Pareto da transesterificação do OPMT .....	72
Figura 29: Poliestireno expandido (PSE) antes e após sulfonação (PSES).....	73

Figura 30: Teste de solubilidade do PSES .....	74
Figura 31: Espectros de FT-MIR do PSE e PSE sulfonado.....	75
Figura 32: PVC (esquerda) e PVCS (direita) sintetizado .....	76
Figura 33: Teste de solubilidade do PVCS .....	77
Figura 34: Espectro FT-MIR do PVC sulfonado .....	78
Figura 35: PSES e PVCS recuperados após a esterificação do OPMB .....	81
Figura 36: Cromatograma de determinação de Teor de ésteres do BMPM .....	85
Figura 37: Comparação dos espectros FT-MIR das amostras OPMB e BMPM.....	86

## ***LISTA DE TABELAS***

Tabela 1: Composição percentual de ácidos graxos de diferentes fontes oleaginosas. ..	25
Tabela 2: Propriedades fisico-químicas do óleo e biodiesel de Pinhão Manso .....	28
Tabela 3: Notações utilizadas no Planejamento Fatorial Fracionado $2^{6-2}$ .....	48
Tabela 4: Normas analíticas de referência utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos dos óleos e biodieseis .....	53
Tabela 5: Rendimento e índice de acidez da extração do OPM por Soxhlet .....	59
Tabela 6: Composição da torta de Pinhão Manso extraída com etanol .....	62
Tabela 7: Planejamento Fatorial Fracionado $2^{(6-2)}$ da esterificação do OPMB .....	63
Tabela 8: Matriz do Planejamento Composto Central para o OPMB .....	65
Tabela 9: Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionado $2^{5-2}$ de transesterificação do OPMT .....	68
Tabela 10: Matriz de experimentos do CCD da transesterificação do OPMT .....	70
Tabela 11: Análise elementar do PSES .....	73
Tabela 12: Análise elementar do PVCS .....	76
Tabela 13: Extração de OPM com etanol na presença de catalisadores .....	79
Tabela 14: Esterificação do OPMB empregando catalisadores heterogêneos .....	80
Tabela 15: Caracterização fisico-químicas do OPMB e OPMT .....	82
Tabela 16: Caracterização fisico-química do BMPM e BEPM .....	82
Tabela 17: Caracterização fisico-química do BPSES e BPVCS .....	83
Tabela 18: Composição de ésteres metílicos do BMPM .....	84

## ***LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS***

ABIOVE = Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais;  
AGL = Ácidos Graxos Livres;  
ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;  
ATR = Reflectância Total Atenuada;  
BEPM = Biodiesel Etílico de Pinhão Manso;  
BMPM = Biodiesel Metílico de Pinhão Manso;  
BPSES = Biodiesel feito com Poliestireno expandido sulfonado;  
BPVCS = Biodiesel produzido com cloreto de polivinila sulfonado;  
CCD = Planejamento Composto Central (do inglês, *Composite Central Design*);  
DQO = Demanda Química de Oxigênio;  
IA = Índice de Acidez;  
% E = Porcentagem de Esterificação;  
FT-MIR = Espectrometria de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier;  
HC = Hidrocarboneto;  
HPA = Hidrocarboneto Poliaromático;  
MME = Ministério de Minas e Energia;  
OPM = Óleo de Pinhão Manso;  
OPMB = Óleo de Pinhão Manso Bruto;  
OPMT = Óleo de Pinhão Manso Tratado;  
PNPB = Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.  
PSE = Poliestireno Expandido;  
PSES = Poliestireno Expandido Sulfonado;  
PVC = Cloreto de Polivinila;  
PVCS = Cloreto de Polivinila Sulfonado;  
RBTB = Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel;  
RM = Razão Molar (álcool:óleo);  
TA = Tipo de Álcool;  
TAG = Triacilglicerol;  
TR = Tempo Reacional;  
TP = Temperatura;  
VR = Velocidade de Rotação;

## **SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1. Biocombustíveis – uma alternativa aos derivados de petróleo.....	17
2.2. Produção de biodiesel e suas biomassas.....	21
2.3. Pinhão Manso ( <i>Jatropha curcas</i> ): aspectos gerais .....	26
2.4. Produção de ésteres derivados de ácidos graxos .....	31
2.4.1. Catálise two-step .....	35
2.4.2. Catálise Heterogênea .....	35
2.5. Planejamento e otimização de experimentos.....	39
3. OBJETIVOS.....	41
3.1. Gerais.....	41
3.2. Específicos.....	41
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	42
4.1. Extração e caracterização de óleo de Pinhão Manso.....	42
4.1.1. Extração de óleo com solventes diversos .....	42
4.1.2. Análise de FT-MIR das amostras de OPM.....	44
4.1.3. Determinação da composição química da torta de Pinhão Manso .....	44
4.1.3.1. Teor de umidade .....	44
4.1.3.2. Teor de cinzas .....	44
4.1.3.3. Teor de Lignina Klason insolúvel .....	45
4.1.3.4. Teor de Lignina Klason solúvel.....	45
4.1.3.5. Obtenção da Holocelulose .....	46
4.1.3.6. Teor de $\alpha$ -celulose .....	47
4.1.3.7. Teor de hemiceluloses .....	47
4.2. Otimização da catálise two-step do OPMB.....	48
4.2.1. Otimização da esterificação (1 <sup>a</sup> etapa) do OPMB .....	48

4.2.2. Otimização da transesterificação (2 <sup>a</sup> etapa) do OPMT .....	49
4.3. Síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos .....	50
4.3.1. Síntese do Poliestireno espandido sulfonado (PSES) .....	50
4.3.2. Síntese do Cloreto de polivinila sulfonado (PVCS).....	51
4.3.3. Determinação de grupos ácidos nos catalisadores.....	51
4.3.4. Teste de solubilidade dos catalisadores heterogêneos .....	52
4.3.5. Análise de FT-MIR dos catalisadores produzidos.....	52
4.3.6. Análise elementar dos catalisadores produzidos .....	52
4.4. Tratamento do OPMB empregando catalisadores heterogêneos.....	52
4.5. Caracterização físico-química de óleos e biodieseis .....	53
4.5.1. Determinação de densidade a 20 °C.....	54
4.5.2. Determinação da estabilidade à oxidação .....	54
4.5.3. Análise do índice de acidez .....	54
4.5.4. Determinação do índice de peróxidos .....	55
4.5.5. Determinação do índice de refração a 20 °C .....	56
4.5.6. Determinação do índice de saponificação .....	56
4.5.7. Determinação do teor de éster .....	57
4.5.8. Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C .....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
5.1. Obtenção e comparação dos produtos da extração do óleo de Pinhão Manso ....	59
5.2. Caracterização da torta residual da extração .....	61
5.3. Otimização da esterificação do OPMB .....	63
5.4. Otimização da transesterificação do OPMT .....	68
5.5. Síntese e caracterização do PSE sulfonado .....	72
5.6. Síntese e caracterização do PVC sulfonado .....	76
5.7. Esterificação do OPMB na presença de catalisadores heterogêneos.....	79
5.8. Caracterização físico-química dos biodieseis produzidos.....	81

6. CONCLUSÕES .....	87
7. REFERÊNCIAS .....	89

## 1. INTRODUÇÃO

As últimas décadas têm modificado os hábitos das pessoas estimulando novos pensamentos e ideias que alguns anos atrás poucos conheciam. Do mesmo modo, difundem as novas tecnologias como: biocombustíveis, energias limpas, células de hidrogênio, placas fotovoltaicas, reaproveitamento de resíduos dentre outras fontes de energia que agridem menos o ambiente.

Essas novas energias vem ganhando espaço no mercado e recebem maiores investimento de acordo com sua versatilidade, aceitação pelos consumidores e dos custos referente a cada uma. É comum utilizar cada vez mais álcool ou biodiesel misturado nos combustíveis dos veículos (SHIKIDA; PEROSA, 2012). Além disso, é possível observar que se têm buscado alternativas aos derivados de petróleo não apenas pela menor poluição causada pelos mesmos, mas também pela melhor relação custo/benefício.

Não restam dúvidas quanto à aceitação dos biocombustíveis pelo mercado nacional, principalmente, devido à demanda crescente e ao apoio governamental com políticas de incentivo aos biocombustíveis, como o Programa Nacional de Produção e uso de Biocombustíveis (PNPB).

Além disso, a produção de combustíveis derivados do petróleo é limitada, por tratar-se de uma fonte não renovável, visto que estudos preveem reservas somente para os próximos 100 anos (LAHERRÉRE; CAMPBELL, 1998; BERCHMANS; HIRATA, 2008), o que justifica estudos buscando a descoberta de métodos que aprimorem a cadeia produtiva dos combustíveis incluindo aspectos como o reaproveitamento de resíduos e coprodutos (MOTA; PESTANA, 2011).

Nesse panorama, o biodiesel possui um enorme potencial, principalmente no Brasil, onde há grandes extensões de área cultivável e a possibilidade de implantação de diferentes culturas agrícolas, sendo que a maior oleaginosa cultivada no país é a soja. Devido sua abundância no país, hoje, o biodiesel é produzido principalmente utilizando o óleo de soja (ANP, 2015).

Apesar da disponibilidade da soja, no Brasil nota-se por meio de dados estatísticos da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) que mesmo com a elevada produtividade de grãos de soja no país, a quantidade de óleo refinada e consumida no país é inferior a 10% de toda a produção (ABIOVE, 2015). Portanto, o principal produto da soja é o farelo que é destinado para a ração de gado. Além disso, a produtividade de óleo por hectare da soja é de aproximadamente 800 L/ha, o que é muito

inferior a outras oleaginosas como: Pinhão Manso, Palma, Coco, Canola, Girassol entre outras (ONG et al., 2011)

Como alternativa à soja, o Brasil possui uma grande quantidade de oleaginosas que possibilita a produção de biodiesel a partir de novas fontes vegetais. Apesar da disponibilidade dessa variedade de oleaginosas para a produção do biodiesel, um gargalo que se destaca cada vez mais é a qualidade do combustível produzido a partir dessas oleaginosas, uma vez que, muitos óleos ou gorduras não apresentam uma composição adequada (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

A cultura de oleaginosas alternativas apresenta limitações como a presença de ácidos graxos livres (AGL), a complexidade do processo de extração do óleo, a presença de outros compostos no óleo, falta de conhecimento técnico dessas culturas e a avaliação da cadeia produtiva das mesmas visando agregar valor aos coprodutos (SILITONGA et al., 2013; VISSER et al., 2011).

O Pinhão Manso apresenta vantagens, principalmente, pela elevada produtividade em óleo desta oleaginosa, baixa exigência hídrica para o cultivo, plantio perene, cultivo em solos pouco férteis e arenosos, e seu óleo não faz parte dos produtos destinados à alimentação humana (EDRISI et al., 2015; SINGH; SINGH; TULI, 2013).

Apesar do Pinhão Manso ser uma matéria prima com elevado potencial para a produção de biodiesel, seu óleo bruto possui um elevado teor AGL que afetam o rendimento reacional em processos de transesterificação básica (KUMAR; SHARMA, 2015).

O biodiesel é produzido comumente pelo processo de transesterificação básica (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001), porém, quando são utilizados óleos com elevada acidez, é recomendada a utilização da catálise two-step (HO et al., 2014; RAMOS et al., 2011), pois apresenta uma conversão em ésteres mais eficiente produzindo um biodiesel de melhor qualidade.

A produção do biodiesel envolve muitas variáveis do processo, sendo algumas delas mais significativas ao processo que as outras, assim, é necessário avaliar quais dentre as variáveis e, em que condições, favorecem a obtenção de um biodiesel de qualidade. Para isso, a utilização de ferramentas estatísticas de avaliação de sistemas químicos tem se destacado, principalmente, os planejamentos fatoriais (DA SILVA; BORGES NETO, 2013) e o planejamento composto central (DE LIMA et al., 2013).

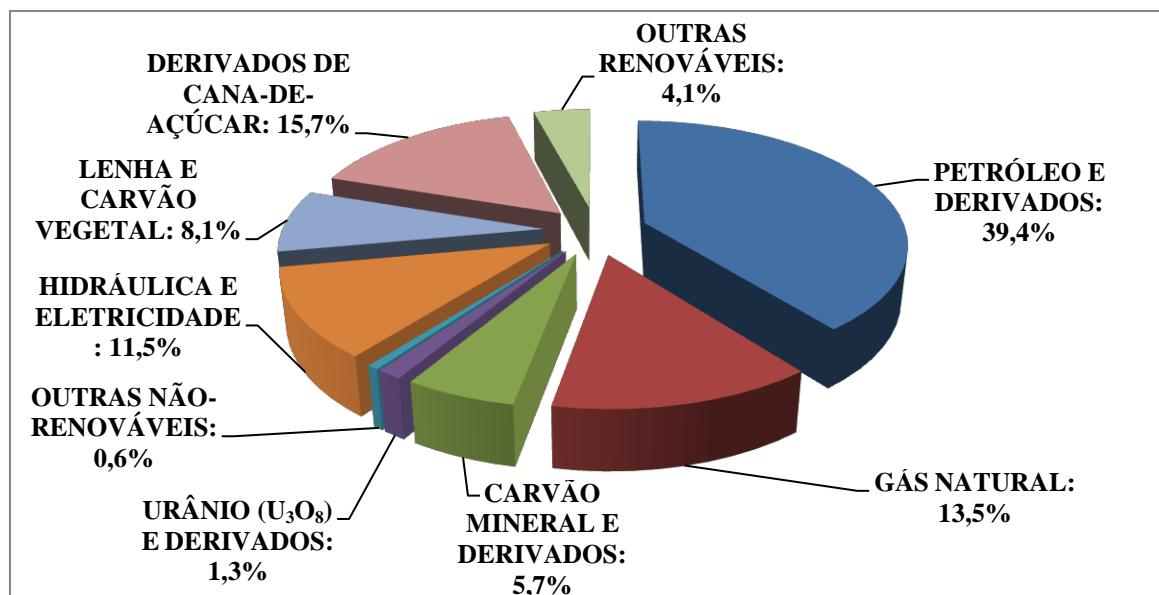
Diante dos aspectos expostos nesta introdução, este trabalho teve como objetivo investigar a viabilidade do uso do óleo de Pinhão Manso Bruto como matéria prima para a produção de biodiesel etílicos e metílicos com a qualidade exigida nos parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Biocombustíveis – uma alternativa aos derivados de petróleo

Atualmente, a matriz energética brasileira possui 39,4% de sua origem em energias renováveis (Hidráulica e eletricidade, Lenha e carvão vegetal; Derivados de Cana-de-Açúcar; Outras renováveis), como na Figura 1, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2014).

**Figura 1:** Oferta interna de energia brasileira 2014.



Fonte: Imagem adaptada de MME, (2014)

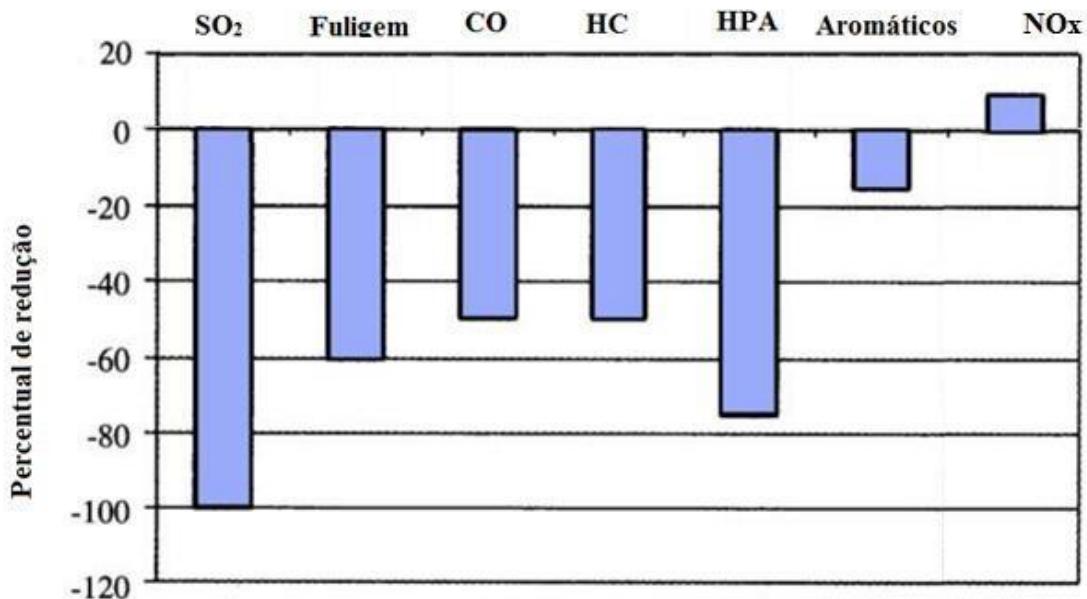
Em 2013, 100,77 milhões de m<sup>3</sup> de petróleo foram consumidos para fins energéticos no país, sendo que, 28% foram convertidos em gasolina (28,5 milhões de m<sup>3</sup>) e 49% em diesel (49,1 milhões de m<sup>3</sup>), não considerando a gasolina e o diesel importado. Portanto, a produção de diesel é muito superior a da gasolina, e, dentre todos derivados de petróleo produzidos no país, 63% foram utilizados no transporte rodoviário (MME, 2014).

Dessa forma, é preciso buscar alternativas para diminuir o consumo não somente da gasolina, mas principalmente do óleo diesel, uma vez que os mesmos não fornecem sustentabilidade ao país, colocando o biodiesel como uma potencialidade no mercado de biocombustíveis.

Uma das vantagens do biodiesel é a menor emissão de gases poluentes que segundo Barnwal e Sharma (2005), os resultados das emissões atmosféricas do biodiesel

comparado com o diesel apresentam redução nas emissões de CO, hidrocarbonetos (HC), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), aromáticos, SO<sub>2</sub>, NOx e fuligem, como se observa na Figura 2.

**Figura 2: Redução das emissões do biodiesel comparada com o diesel.**



Fonte: Imagem adaptada de Barnwal; Sharma, (2005).

Ao contrário dos outros gases o NOx apresentou um aumento de aproximadamente 10% na combustão do biodiesel (BARNWAL; SHARMA, 2005), sendo observado em diferentes estudos que, apesar de não conclusivos, apontam que o teor de NOx liberado depende da tecnologia utilizada no motor e das condições de operação (HOEKMAN; ROBBINS, 2012).

Ao contrário do NOx o CO apresentou uma queda significativa no percentual emitido para atmosfera, o que pode ser explicado pela presença de oxigênio na estrutura do combustível o que viabiliza a combustão completa frente a combustão incompleta, gerando menos CO e mais CO<sub>2</sub>,(RIZK; MONGIA, 1992). Contudo, a realização de uma combustão mais completa ocorre na presença de uma mistura rica em ar atmosférico que por possuir N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> resulta no aumento do percentual gerado de NOx (BAIRD, 2002), logo, a redução do CO acarreta no aumento do NOx.

A emissão de CO<sub>2</sub> é estimada em 2,6 kg de CO<sub>2</sub>/kg de diesel, enquanto o biodiesel libera apenas 1kg de CO<sub>2</sub>/kg de biodiesel. Vale ressaltar que essa estimativa

considera o sequestro de carbono da oleaginosa durante o crescimento da planta (BARNWAL; SHARMA, 2005).

O método comumente empregado na produção de biodiesel é a transesterificação alcalina, que requer poucos recursos tecnológicos, resultando em um processo de baixo custo de produção.

Algumas referências apontam que o custo de energia e reagentes no processo seja de 15 a 20% enquanto 80% é utilizado na obtenção da matéria prima (KAPILAKARN; PEUGTONG, 2007).

O biodiesel teve sua primeira patente na década de 30, publicada por um cientista Belga em 1937, chamado Charles Georges Chavanne com a patente intitulada “Processo de transformação de óleos vegetais para uso como combustíveis”(CHAVANNE, 1937). Em sua patente, Chavanne empregou a catálise ácida no óleo de palma do Congo e utilizou diferentes ácidos fortes como catalisador: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácidos sulfônicos (CHAVANNE, 1937). Na catálise ácida os TAG e AGL são convertidos em ésteres de ácidos graxos, através da transesterificação ácida e da esterificação, respectivamente.

Chavanne empregou a catálise ácida na obtenção de biodiesel, contudo, não utilizou o método mais comum atualmente, que é a transesterificação básica. Essa reação, apesar de conhecida na época, só foi empregada na conversão de ácidos graxos de gorduras e óleos vegetais ou animais em 1945 em uma patente norte americana de Gerard Inman Keim intitulada “Tratamento de gorduras e óleos”, cujo trabalho, emprega ambos os mecanismos (esterificação e transesterificação básica) em 2 etapas consecutivas em diferentes materiais graxos (KEIM, 1945).

Apesar dessas patentes o potencial do biodiesel no Brasil só começou a ser vislumbrado a partir da patente de Expedito José de Sá Parente, intitulada "Processo de Produção de Combustíveis a partir de Frutos ou Sementes Oleaginosas" publicada em 1980 (PARENTE, 1980). Na época o governo não se interessou, contudo, no final do século XX o governo voltou a discutir o biodiesel na matriz energética e reconheceu a potencialidade da patente e iniciaram diversas análises para promover a entrada do biodiesel no mercado nacional (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Algumas das principais ações governamentais nesse sentido foram: o surgimento do programa PROBIODIESEL em 2002, no qual foi proposta a adição de até 5% de biodiesel ao diesel (B5) comercializado até 2005, e, em 15 anos esse teor aumentaria para B20 (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007). O PNPB surgiu em 2004, juntamente com a

Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), e ambas apresentam papéis importantes no desenvolvimento dos biocombustíveis no mercado nacional, sendo o primeiro, responsável por garantir a produção viável economicamente dos biocombustíveis, enquanto a segunda tem o intuito de articular os diversos agentes envolvidos na pesquisa, no desenvolvimento e na produção de biodiesel de forma a identificar e eliminar os gargalos tecnológicos da área (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007)

O marco oficial da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira foi a lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 na qual ficou definida a adição opcional de B2 (2% de biodiesel no diesel) até 2008, onde se tornou obrigatória e a partir de então, o B5 seria opcional se tornando obrigatória em 2011 (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Essa busca por uma alternativa ao diesel atraiu grandes investimentos na construção de usinas de produção de biodiesel no país chegando hoje a um total de 59 plantas produtoras autorizadas pela ANP com capacidade de produção diária de 21,5 milhões de litros por dia (ANP, 2015).

A produção de biodiesel envolve a geração de 2 resíduos: o glicerol e a água residual, sendo a primeira originada da reação de transesterificação, enquanto a segunda é o resíduo do processo de refino do biodiesel que, normalmente, é lavado para remover resíduos de álcool, catalisador ou glicerol após a separação de fases.

O glicerol é o principal resíduo do biodiesel, sendo objeto de investigação por inúmeros autores que buscam promover sua conversão em diferentes produtos, principalmente como produtos de aplicações em química fina (OKOYE; HAMEED, 2016). Esse interesse crescente se deve ao fato do glicerol ser um resíduo cada vez mais disponível considerando um aumento da produção de biodiesel, logo, o desenvolvimento de aplicações para esse resíduo é uma etapa fundamental na consolidação da cadeia produtiva do biodiesel.

Dentre as dificuldades encontradas no aproveitamento do glicerol está o fato de ser um resíduo, enquanto que os produtos indústrias são produzidos a partir de glicerol puro, sendo necessário purificá-lo antes do uso. Assim é necessário remover o álcool residual (metanol ou etanol), sabões de ácidos graxos, biodiesel não separado, catalisador básico homogêneo (NaOH ou KOH) e uma grande quantidade de sais gerados na neutralização do catalisador (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

As utilizações do glicerol residual da produção de biodiesel são variadas, como: a reforma gasosa do glicerol através de catalisadores a base de Ni, Pt e Ru produzindo hidrogênio (SILVA; SORIA; MADEIRA, 2015), produção de glicerolcarbonato via

carboxilação na presença de dimetilcarbonato ou síntese de triacetilgliceróis na presença de ácido acético (OKOYE; HAMEED, 2016).

A água residual proveniente da lavagem do biodiesel também é um resíduo preocupante, devido a escassez de água e ao elevado nível de carga orgânica apresentada no resíduo, podendo chegar a uma Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 30000 mg/L (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009). Na busca por metodologias de tratamento dessa água, diferentes técnicas vêm sendo utilizadas como: flotação, coagulação/flocação, eletrocoagulação, fotofenton, entre outras (PALOMINO-ROMERO et al., 2012; VELJKOVIC; STAMENKOVIC; TASIC, 2014).

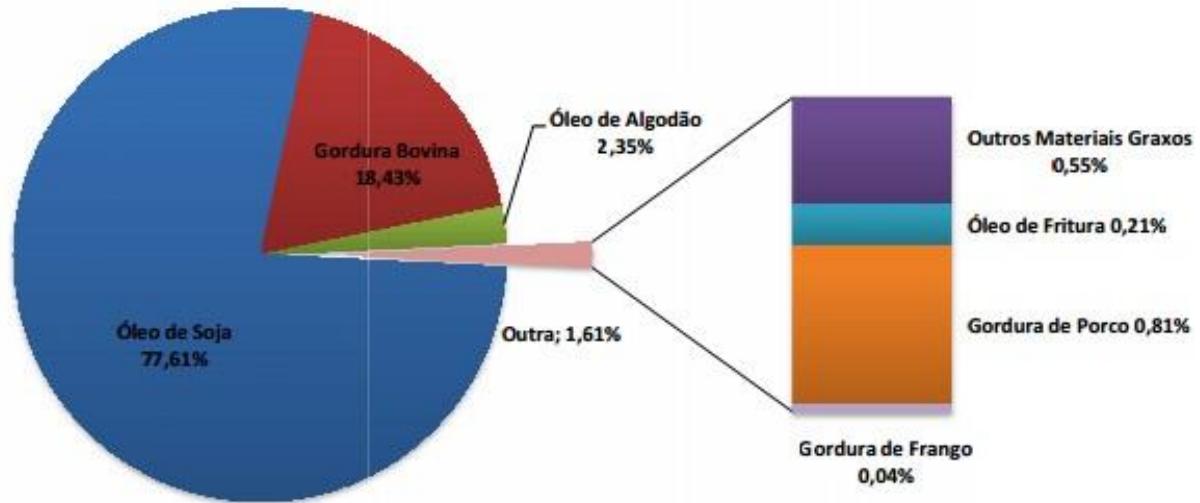
O desenvolvimento de técnicas que possibilitem reduzir, tratar ou reutilizar os resíduos gerados na produção de biodiesel se torna fundamental para a viabilidade econômica do biocombustível, possibilitando agregar valor à sua cadeia produtiva.

Atualmente, o álcool compete com a gasolina, devido à expansão de sua produção nos últimos anos o que tornou o álcool, um combustível tão importante quanto a gasolina. Semelhante ao álcool, o biodiesel é empregado atualmente como um aditivo de 7% ao diesel (B7), contudo, a sua produção é limitada à matéria prima disponível para a síntese desse biocombustível (MAPA, 2006).

## **2.2. Produção de biodiesel e suas biomassas**

No Brasil, a produção de biodiesel é feita com diferentes oleaginosas como Soja, Girassol, Dendê, Canola, gorduras animais e óleo de fritura, sendo a principal delas a soja, que no mês de Agosto de 2015, representou 77,6% de toda a produção de biodiesel (Figura 3).

**Figura 3:** Matéria prima utilizada na produção de biodiesel no Brasil.

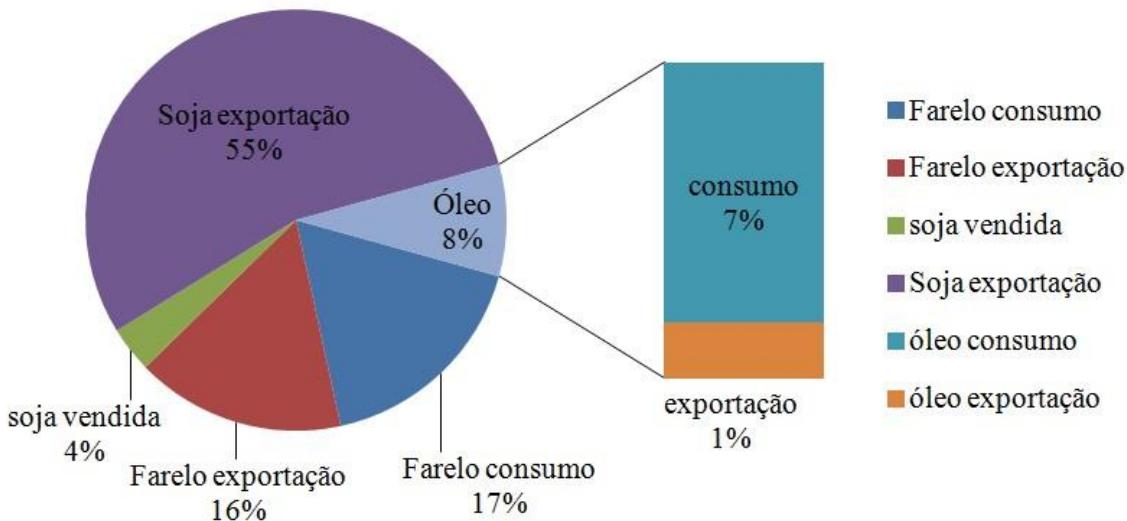


Fonte: ANP, (2015).

Nota-se também que a segunda maior fonte utilizada foi a gordura bovina, observa-se também que outros materiais graxos como o óleo de fritura, algodão e gorduras de frango e porco, juntos representam menos que 4% da produção nacional. Esses percentuais oscilam dependendo da disponibilidade sazonal dos diferentes materiais graxos alternativos apresentando um baixo percentual, além disso, outras apenas aparecem em alguns meses do ano, como: óleo de dendê, canola, girassol, nabo forrageiro, amendoim, entre outros.

Comprovada a dependência atual da produção de biodiesel frente ao mercado da soja, deve-se observar a produção nacional de soja e o consumo dos diferentes produtos comercializados a partir da mesma. Baseado nos dados da ABIOVE (2015) chega-se aos resultados da Figura 4.

**Figura 4:** Consumo dos diferentes produtos da soja (safra 2014/2015)



Fonte: Imagem adaptada de ABIOVE, (2015).

Na distribuição do consumo dos produtos derivados da soja, observa-se que menos da metade é processada no país, logo, isso comprova que na cadeia produtiva da soja o óleo representa apenas 8% dos produtos comercializados da matriz produtiva, sendo a maior parte exportada para ser processada em outros países.

A partir da Figura 4 e das informações de produção de soja e biodiesel em 2014, produção de 7,2 milhões de m<sup>3</sup> de óleo de soja refinado (ABIOVE, 2015) e, aproximadamente, 3,4 milhões de m<sup>3</sup> (ANP, 2015), chega-se à informação que 35 a 40% da produção nacional de óleo de soja foi destinada à cadeia produtiva de biodiesel no ano de 2014.

Observando essa informação e avaliando as leis que regulamentam a adição de biodiesel no diesel, nota-se que atualmente, o governo determina através da lei nº 13.033 de 2014 que seja comercializado o B7 (mistura de 7% de biodiesel no diesel), ou seja, não é possível, alcançar o percentual de B20 no panorama atual, dado a limitação na oferta de matéria-prima.

Para suprir a demanda de biodiesel em um país, é preciso uma fonte oleaginosa com enorme disponibilidade e qualidade para produção de biodiesel, de acordo com as especificações vigentes (ADEWALE; DUMONT; NGADI, 2015). Esses aspectos são encontrados no óleo de soja, sendo que outras fontes são utilizadas apenas de forma complementar na produção do biodiesel de soja, como a gordura bovina e as gorduras e

óleos residuais, ou também oleaginosas que apresentam disponibilidade sazonal, como o algodão e o dendê (JOHARI et al., 2015).

O algodão é uma cultura empregada para a obtenção, principalmente, das fibras que vão dar origem a tecidos utilizados em diferentes seguimentos. Por outro lado, as sementes são um resíduo na colheita do algodão, as quais podem ser aproveitadas para extrair o óleo e o farelo. Embora o farelo contenha um produto tóxico, o gossipol, que afeta a formação dos gametas masculinos e femininos e também causa lesões nos embriões (GADELHA et al., 2011), este pode ser utilizado em ração animal destinado a gado de corte, visto que não é necessário se preocupar com sua fertilidade.

Outra fonte de óleo observada na Figura 3 é o óleo de fritura, que é um resíduo de origem doméstica ou industrial (DA SILVA; BORGES NETO, 2013). Esse resíduo foi por muito tempo descartado em esgotos e efluentes, ou na melhor das hipóteses utilizado na fabricação de sabão em barra caseiro. Atualmente, esse resíduo é coletado por diferentes empresas, responsáveis pela coleta e tratamento dos mesmos, com o objetivo de vendê-los para indústrias produtoras de biodiesel (CHRISTOFF, 2006).

Avanços tecnológicos são necessários para transformar o biodiesel em um produto sustentável e economicamente competitivo, entretanto, a viabilidade econômica do mesmo é freada, principalmente, pelos altos preços das oleaginosas (DABDOUB; BRONZEL, 2009), sendo essa segunda mais impactante que as limitações tecnológicas (HAAS et al., 2006; MIAO; WU, 2006).

Atualmente, muitos estudos avaliam diferentes tipos de oleaginosas que seriam viáveis para a produção de biodiesel pressupondo que é possível incluir qualquer óleo vegetal disponível (refinados, brutos ou não comestíveis), óleos produzidos por micróbios (MIAO; WU, 2006) e óleos de frituras usados (DE ALMEIDA et al., 2015), inclusive gorduras natural, sebo bovino, gordura de frango, óleos de peixes (ANTCZAK et al., 2009; KWON et al., 2014)

Estudar a composição e características dos óleos e gorduras é de fundamental importância, pois é possível antever suas propriedades físico-químicas, como por exemplo, o óleo de mamona, que possui uma grande quantidade de ácido ricinoléico e apresenta uma viscosidade elevada (PERDOMO et al., 2013), portanto, mesmo em condições otimizadas o biodiesel de mamona não consegue atender as especificações estabelecidas pela ANP (ZAPATA et al., 2012).

A Tabela 1 apresenta a composição de ácidos graxos dos diferentes óleos mais comuns de se encontrar para comercialização.

**Tabela 1:** Composição percentual de ácidos graxos de diferentes fontes oleaginosas.

Óleo vegetal	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	Outros
Algodão	-	28,7	-	0,9	13	57,4	-	-	-
Colza	-	3,5	-	0,9	64,1	22,3	8,2	-	-
Girassol	-	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	-	-	-
Palma	-	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	-	1,1
Soja	-	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	-	-
Pequi	-	40	-	2	47	4	-	-	7
Mamona	-	1,1	-	3,1	4,9	1,3	-	-	89,6*
Pinhão	1,4	15,6	-	9,7	40,8	32,1	-	0,4	-
Manso									

\*ácido ricinoléico

Fonte: Tabela adaptada de Singh; Singh, (2010).

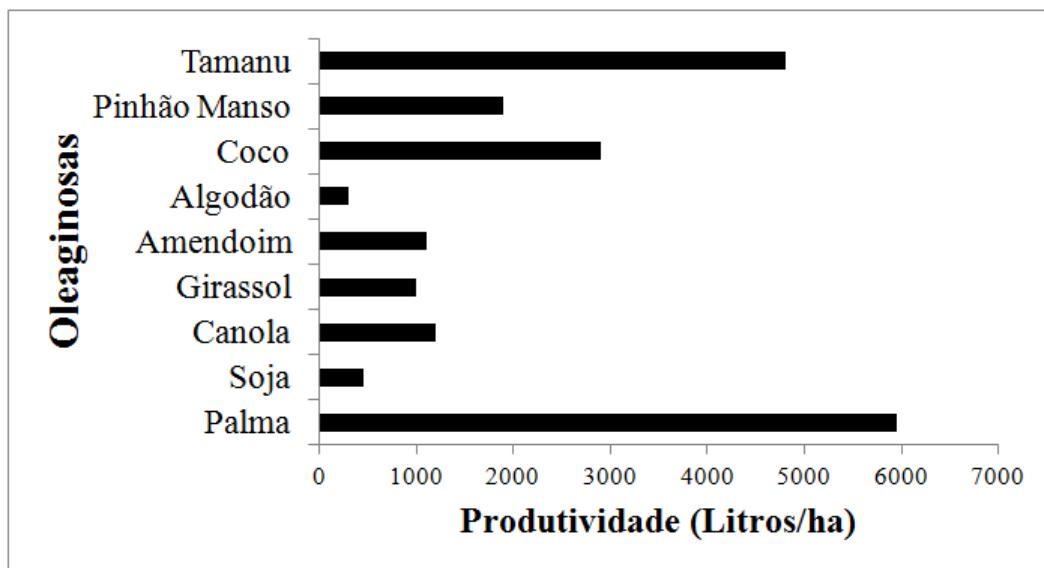
As matérias primas utilizadas na produção do biodiesel, com exceção da soja e da gordura bovina, normalmente, são coprodutos de processos ou resíduos que são aproveitados para a sua produção. Por isso há muitas pesquisas sobre biocombustíveis que empregam matrizes oleaginosas diferenciadas por todo o país, como óleo de crambe (WAZILEWSKI et al., 2013), buriti (LUZ JR et al., 2011), moringa (FERNANDES et al., 2015), nabo forrageiro (ÁVILA; SODRÉ, 2012), baru (BATISTA et al., 2012), palma (SIREGAR et al., 2015) entre outras oleaginosas no mercado.

No Brasil, a produção dos óleos de soja e algodão já possui tecnologia desenvolvida quando comparada a outras oleaginosas, como o Dendê e o Pinhão Manso. Desse modo, mesmo com baixa produtividade de óleo por hectare a quantidade desses óleos disponíveis no mercado é superior às demais oleaginosas devido a quantidade produzida (ONG et al., 2011).

O potencial da planta para a produção de óleo vegetal é avaliado através do teor de óleo na semente, mas este parâmetro pode não representar adequadamente a relação direta entre a quantidade de óleo produzida por hectare de área plantada. Assim, a melhor unidade a ser utilizada é a produtividade em litros de óleo por hectare, pois a mesma compara o quanto se produz em uma mesma unidade de área plantada.

Outro fato preponderante é que nem sempre a produção de óleo configura a principal atividade, sendo um dos coprodutos obtidos, como por exemplo, na produção de farelo de soja. Neste contexto, o investimento em novas fontes oleaginosas se torna uma alternativa, possibilitando a disseminação e o emprego de oleaginosas alternativas para a produção de biodiesel, que apresentem uma maior produtividade de óleo. Na Figura 5 pode-se comparar os potenciais produtivos de algumas oleaginosas candidatas a matéria prima na produção de biodiesel.

**Figura 5:** Produtividade de óleo por hectare de diferentes oleaginosas



Fonte: Imagem adaptado de Ong et al., (2011).

Dentre as alternativas, o Pinhão Manso, juntamente, com o Tamanu, Coco e a Palma se destacam pela sua produtividade, no entanto, o Pinhão Manso se destaca por vegetar naturalmente pelo país, não competir como produto alimentício e apresentar características semelhantes à soja, como a composição do óleo e porte da planta.

Considerando que há duas décadas a utilização de óleos vegetais ocorria principalmente no setor alimentício e no setor químico, é comum que as fontes oleaginosas sejam concorrentes com alguma aplicação alimentícia ou química. Além disso, espera-se que haja pouca experiência agronômica com a maioria das oleaginosas, o que exige investimentos em estudos de impactos socio-econômicos e em pesquisas agronômicas (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

Logo, a escolha de um cultivo deve ser baseada em vários aspectos que permeiam a planta, sua produção, o gerenciamento de seus resíduos e a disponibilidade de condições para o plantio. Também devem ser observadas características como o porte da planta, facilidade da colheita, toxicidade da torta e o conhecimento técnico e experimental do cultivo.

### 2.3. Pinhão Manso (*Jatropha curcas*): aspectos gerais

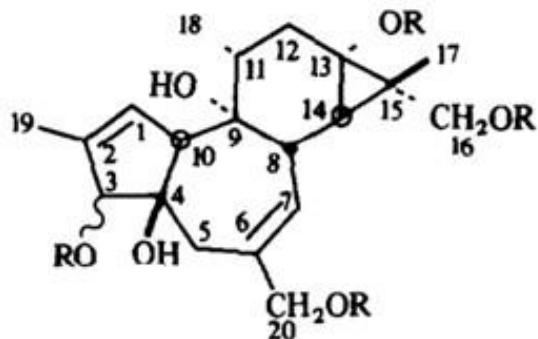
O Pinhão Manso (*Jatropha curcas*) é uma planta com origem desconhecida, porém acredita-se que seja originária da América central, uma vez que se desenvolve muito bem na região intertropical (HELLER, 1996). Trata-se de uma planta muito

resistente e exige pouca umidade podendo crescer em zonas áridas, sendo resistente a pragas, mostrando-se assim uma excelente alternativa ao plantio em solos degradados (SARIN et al., 2007).

A produtividade do Pinhão Manso em média é de 2000 L de óleo/ha, o que é muito superior à soja que produz em média 500 L de óleo/ha (ONG et al., 2011). Mesmo assim, devido à maturação heterogênea dos frutos, toxicidade da torta e pouca disponibilidade de equipamentos específicos para seu cultivo, colheita e plantio, sua produção em larga escala não ocorre, além disso, o cultivo pode demorar até quatro anos para atingir a idade produtiva da planta. Para solucionar tais limitações, pesquisas principalmente nas áreas de melhoramento genético, engenharias e química, estão sendo realizadas (FRANCO, 2013; MAPA, 2006).

O óleo de Pinhão Manso Bruto (OPMB) pode sofrer deterioração se mantido em condições inadequadas, tais como: ficar exposto ao ar livre e luz solar afetando principalmente o índice de acidez (BERCHMANS; HIRATA, 2008). Entretanto, as sementes podem ser armazenadas por longos períodos, desde que sejam secas, mantendo a sua capacidade de germinação e qualidade fisiológica (ZONTA et al., 2011). Suas sementes apresentam toxicidade devido à presença de ésteres de forbol, sendo esse produto nocivo a pessoas e animais, não permitindo que a torta da extração do OPMB possa ser utilizada como ração animal. Contudo, diferentes estudos já vêm sendo aplicados na destoxicificação desse resíduo através de extração supercrítica com CO<sub>2</sub> em diferentes pressões (FERNÁNDEZ et al., 2015), tratamento químico por meio de sucessivas extrações com mistura de alcoóis (etanol e metanol) removendo até 97,3% dos ésteres de forbol (GUEDES et al., 2014) ou degradação por meio do uso da esterase KM109 proveniente da *Acinetobacter calcoaceticus* (NAKAO et al., 2015). Os ésteres de forbol que estão presentes nas plantas de *Jatropha curcas* estão representados na Figura 6.

**Figura 6:** Estrutura dos ésteres de forbol presentes no Pinhão Manso



Fonte: Imagem adaptada de Adolf; Opferkuch; Hecker, (1984)

Apesar das limitações técnicas do cultivo da planta e do conhecimento disperso sobre a mesma, nota-se um enorme potencial, pois a elevada produtividade, o porte ideal da planta, as condições de plantio e a facilidade de cultivo dessa cultura, torna o Pinhão Manso uma alternativa comparável a soja e ao algodão na produção de biodiesel.

A tabela 2 apresenta as principais características físico-químicas para o óleo e biodiesel de pinhão manso.

**Tabela 2:** Propriedades fisico-químicas do óleo e biodiesel de Pinhão Manso.

Propriedade	Densidade a 15 °C (Kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 15 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de fulgor (°C)	Resíduo de carbono (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Capacidade calorífica (MJ/kg)
Óleo bruto de Pinhão Manso	940	24,5	225	1,0	28,0	38,65
Biodiesel de Pinhão Manso	880	4,80	135	0,20	0,40	39,23

Fonte: Tabela adaptado de Tiwari; Kumar; Raheman, (2007).

Conforme Laviola e Dias (2008) o Pinhão Manso (*Jatropha curcas L.*) é uma planta pertencente à família Euforbiáceas que é a mesma da mamona (*Ricinus sp.*), mandioca (*Manihot sp.*) e seringueira (*Hevea sp.*), sendo considerada uma espécie perene e monóica. Apesar da origem incerta, a espécie *Jatropha curcas*, vegeta

espontaneamente em diversas regiões do Brasil, Índia, Malásia e África devido ao clima tropical (HELLER, 1996).

É um arbusto de crescimento rápido, caducifólico (perdendo suas folhas em estações secas ou frias), que pode atingir mais de 5 m de altura e já produz frutos em quantidade significativa em 2 anos após o plantio (SATURNINO et al., 2005). Os frutos são ovóides contendo três sementes de 1,5 a 2,0 cm de comprimento e 1 a 1,3 cm de largura, apresentam teor de óleo variando entre 33 e 38 % e representam entre 53 e 79 % do peso do fruto (BECKER; MAKAR, 2008; SATO et al., 2009; SATURNINO et al., 2005). As imagens destes frutos são apresentadas na Figura 7.

**Figura 7:** Frutos e sementes de Pinhão Manso.



Fonte: O autor

A pesquisa com Pinhão Manso ainda é preliminar, todavia, é observada uma expansão na área cultivada com essa espécie, uma vez que seu potencial é enorme, além disso, a possibilidade de baixo custo e de sua utilização em solos pouco férteis atrai investimentos. Apesar da escassa quantidade de estatísticas brasileiras relacionadas ao plantio e cultivo da planta no Brasil, algumas cidades se destacam pelo crescente cultivo de Pinhão Manso, como a cidade de Viçosa, município da Zona da Mata mineira, o qual possui um cultivo representativo (LAVIOLA; DIAS, 2008). A região apresentava em 2005, uma área plantada de 1.030 ha com Pinhão Manso. Outras cidades como Senador Firmino/MG e Vale do Paraíba/SP, também possuem plantações significativas. O crescimento na área plantada gera demanda por conhecimento técnico do cultivo, principalmente, referente aos insumos necessários à planta, assim como o controle de pragas e manejo (FERREIRA et al., 2012).

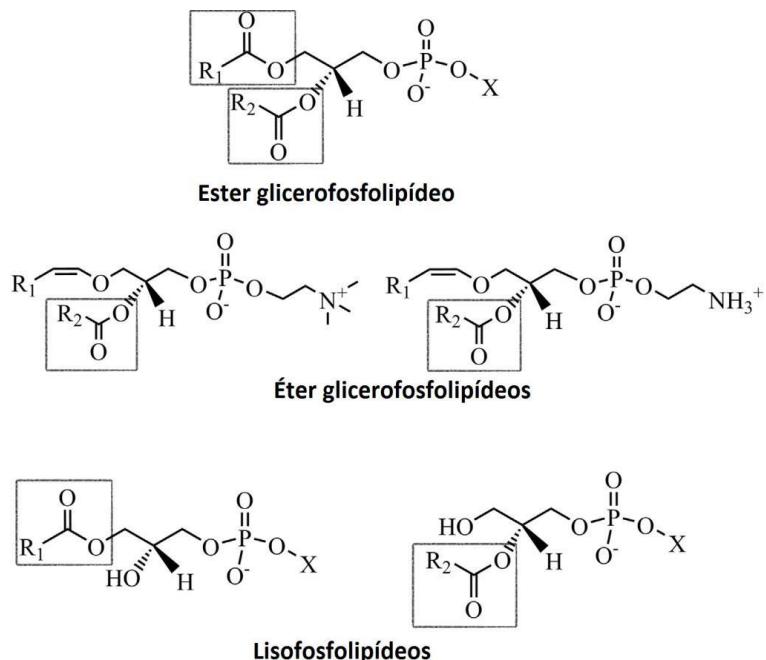
Um fator que influencia na qualidade dos óleos é o processo de refino, sendo que, quanto melhor o processo, mais dispendiosa se torna a aquisição do mesmo. Devido a esse custo adicional, as usinas tem buscado empregar óleos cada vez menos refinados diminuindo os gastos na aquisição da sua matéria prima.

A utilização de óleos não refinados pode acarretar problemas ao processo de transesterificação básica, uma vez que dependendo da fonte oleaginosa há a presença de AGL, gomas, água, ceras, entre outros compostos (MORETTO; FETT, 1998; SIREGAR et al., 2015). Esses compostos limitam a produção de biodiesel promovendo reações paralelas ou dificultando o processo de separação do glicerol após a reação. Na busca por um baixo custo, as empresas produtoras de biodiesel procuram obter o mínimo de qualidade necessária para o processo em função de uma viabilidade econômica através do uso de óleos com menor grau de refino ou misturando ao óleo refinado outros óleos de baixa qualidade (DAUD et al., 2015).

Óleos vegetais brutos apresentam diversas impurezas que na sua maioria são removidos no processo de refino através de processos como a degomagem (ARAUJO et al., 2014), neutralização (MARRAKCHI et al., 2015) ou winterização (PÉREZ et al., 2010) dependendo do grau de pureza e da finalidade do material.

Cada processo desses é responsável por alguns compostos do óleo, por exemplo, a degomagem remove as gomas ou fosfatídeos que poderiam promover a formação de emulsão durante a separação de fases do biodiesel (KNOTHE et al., 2005). Alguns exemplos de fosfatídeos estão descritos na Figura 8.

**Figura 8:** Representação mais comum de fosfolipídeo.



Fonte: Imagem adaptada de Pereira, (2009)

A neutralização remove os AGL presentes no óleo que poderiam neutralizar o catalisador da transesterificação básica formando sabões de ácido graxo que posteriormente dificultam a separação do biodiesel (KNOTHE et al., 2005). Enquanto o processo de winterização consiste em uma decantação de impurezas a frio removendo, principalmente, ceras presentes no óleo evitando problemas de formação de borras ou precipitados em regiões frias (KERSCHBAUM; RINKE; SCHUBERT, 2008).

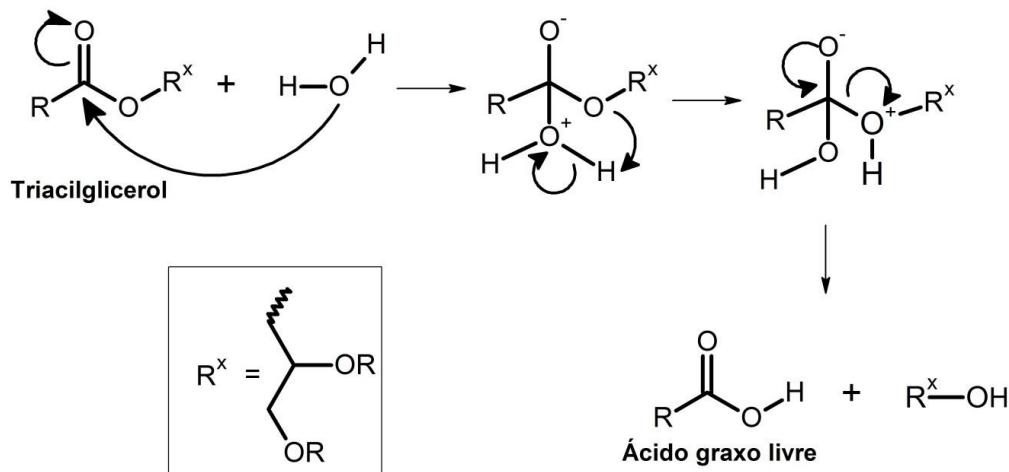
Apesar das impurezas presentes no óleo, sabe-se que apenas empregando a degomagem já é possível se produzir o biodiesel de acordo com as especificações da ANP (ARAÚJO et al., 2014), pois essas impurezas podem ser retiradas durante a reação de transesterificação ou seu refino.

#### 2.4. Produção de ésteres derivados de ácidos graxos

Os alquil ésteres derivados de ácidos graxos podem ser sintetizados por diferentes tipos de catalisadores: homogêneos alcalinos ou ácidos, heterogêneos alcalinos ou ácidos, enzimas. Todavia, as reações, fundamentalmente, são baseadas em 2 mecanismos reacionais: a esterificação ou transesterificação básica; cada uma delas possui suas vantagens e desvantagens, como interferências de mecanismos paralelos, impurezas, água, AGL, dentre outras.

As matrizes oleaginosas utilizadas para produzir biodiesel, são compostas em sua maior parte por triacilgliceróis (TAG) que dependendo das condições de armazenamento, ou da matriz utilizada podem apresentar um alto teor de AGL que são formados na degradação dos TAG em presença de umidade ou aquecimento prolongado (KHALID et al., 2013). A reação de formação dos AGL é mostrada na Figura 9.

**Figura 9:** Mecanismo da Reação de Hidrólise de TAG na presença de umidade.

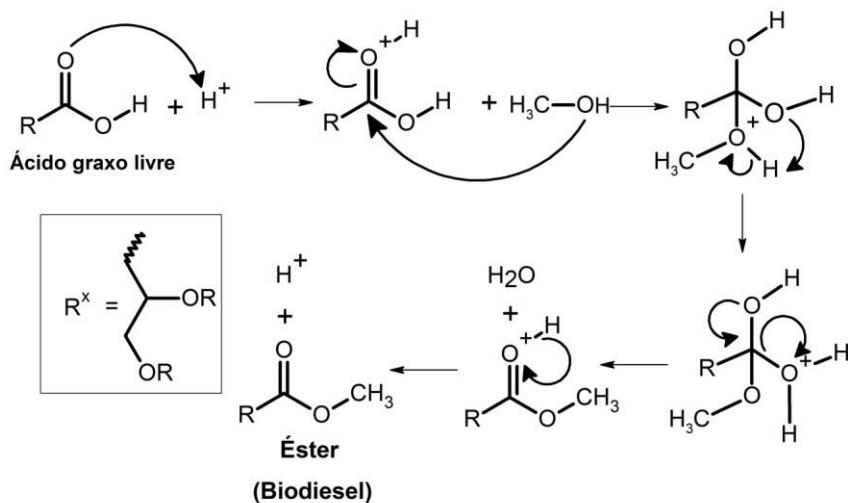


Fonte: Clayden et al., (2001)

É possível produzir biodiesel a partir de ambos os produtos (TAG e AGL). Entretanto, o mecanismo reacional utilizado é diferente, sendo que na catálise ácida ocorre simultaneamente a esterificação e a transesterificação ácida. Entretanto, a reação de transesterificação ácida que ocorre no TAG com o álcool na presença de catalisador ácido é uma reação muito lenta, que necessita de muito tempo e temperatura para ocorrer, sendo que a transesterificação ácida com etanol pode demorar até 18 horas para se completar (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1997), enquanto que a esterificação dos AGL se procede em 2 a 3 horas (DA SILVA; BORGES NETO, 2013).

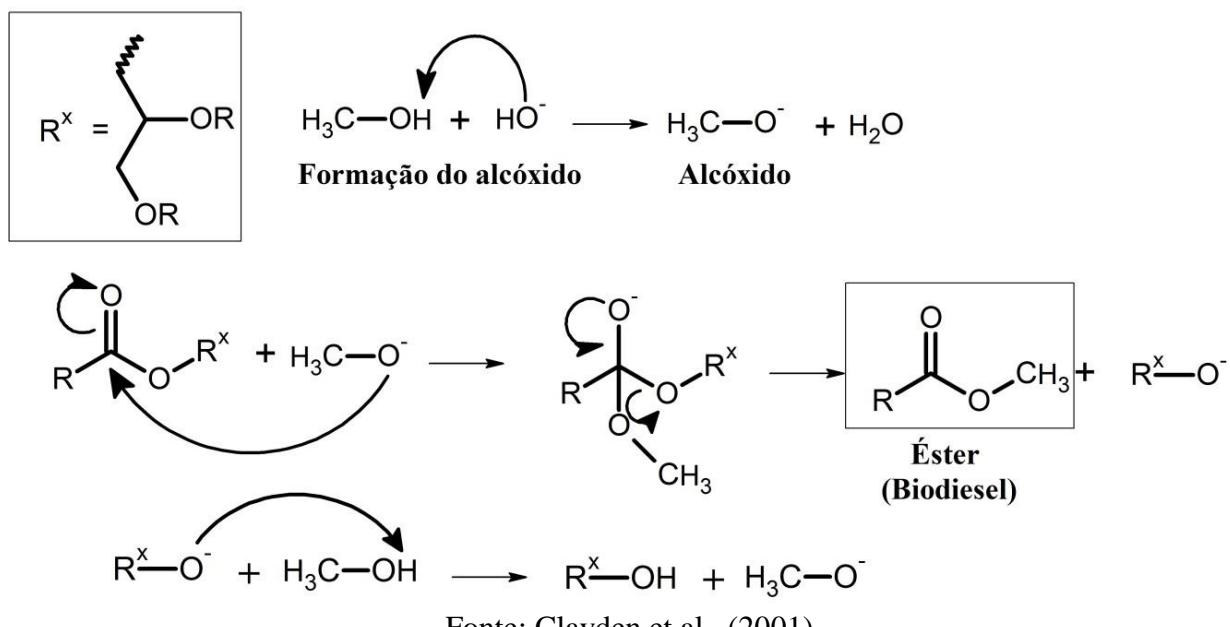
Portanto, na catálise ácida ocorre, principalmente, a esterificação dos AGL cujo mecanismo é representado na Figura 10. Enquanto a conversão dos TAG em ésteres ocorre, principalmente, através da transesterificação básica, cujo mecanismo está descrito na Figura 11.

**Figura 10:** Mecanismo da Reação de Esterificação de AGL.



Fonte: Clayden et al., (2001)

**Figura 11:** Mecanismo da Reação de Transesterificação por Catálise Básica.



Fonte: Clayden et al., (2001)

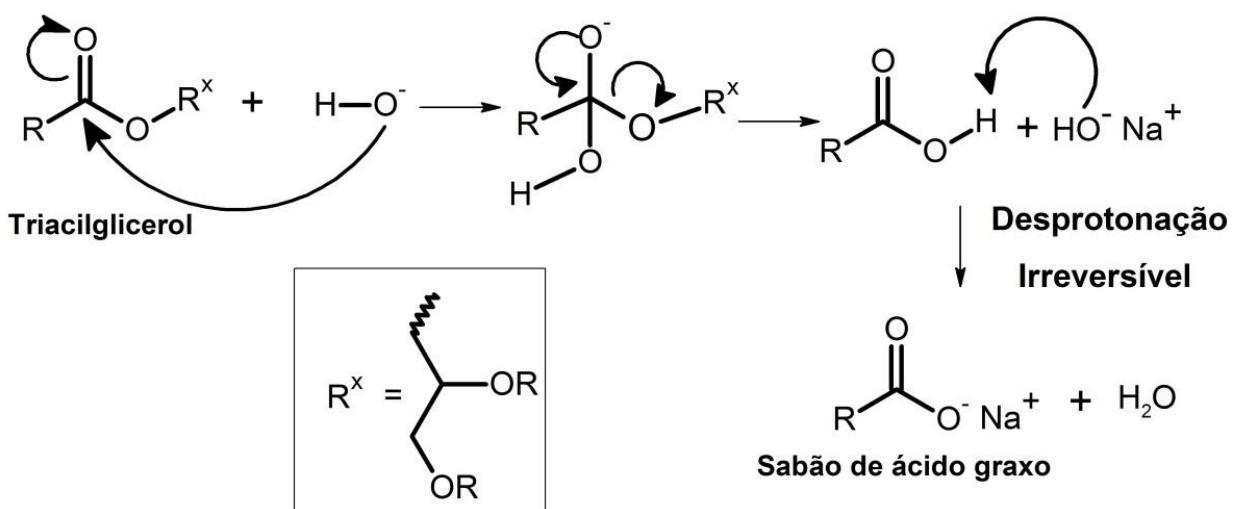
Empregando catalisadores ácidos é possível produzir ésteres, contudo, essa catálise age principalmente nos AGL, caso contrário, a conversão em ésteres fica limitada à quantidade de AGL no óleo ou a longas horas de transesterificação ácida para a completa conversão do TAG em ésteres (BORGES; DIAS, 2012; CHAROENCHAITRAKOO; THIENMETHANGKOON, 2011).

Na catálise básica é utilizado um catalisador alcalino formando um alcóxido muito forte, normalmente, metóxido ou etóxido de sódio ou potássio que é o principal agente na

transesterificação dos óleos (Figura 11) (MEHER; DHARMAGADDA; NAIK, 2006; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

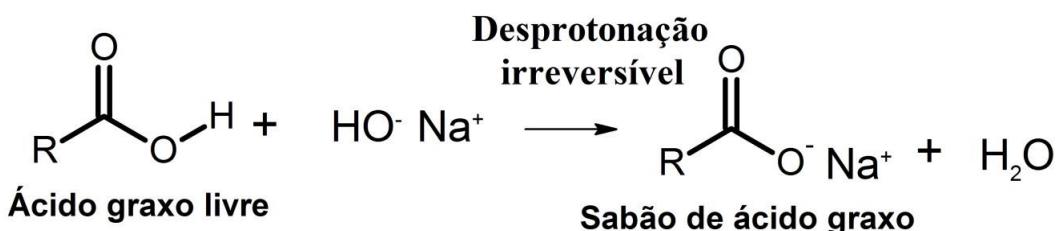
Comparando as reações de esterificação e transesterificação básica percebe-se, que na esterificação o processo é mais robusto e com menor influência na presença de interferentes, contudo limita-se a reagir com os AGL, logo os TAG presentes permanecem praticamente inalterados (PORTELA, 2011). Enquanto isso, na transesterificação básica a ausência de interferentes é fundamental, pois a presença de água ou AGL promove reações paralelas como a saponificação dos TAG ou a neutralização dos AGL, consumindo o catalisador e tornando a reação lenta e possivelmente incompleta. Os mecanismos das reações de saponificação e neutralização estão representados na Figura 12 e Figura 13, respectivamente.

**Figura 12:** Mecanismo da Reação de Saponificação de TAGs.



Fonte: Clayden et al., (2001)

**Figura 13:** Mecanismo da Reação de Neutralização de AGL.



Fonte: Clayden et al., (2001)

Apesar das limitações da transesterificação básica, a conversão dos TAG em ésteres de ácidos graxos é muito eficiente, com taxas de conversão próximas a 100% e ocorrem em, no máximo 60 minutos (ANTOLÍN et al., 2002) ao contrário da esterificação que não apresenta limitações quanto a interferentes, porém, em condições otimizadas costuma reagir por cerca de 180 minutos, convertendo, principalmente, os AGL em ésteres (TIWARI; KUMAR; RAHEMAN, 2007). Independente do método escolhido, ambas as reações são muito simples, sendo que após a reação, basta interromper a agitação e deixar que os produtos se separem em duas fases para seguir com a etapa de refino o que torna a produção de biodiesel um processo muito simples e promissor.

#### **2.4.1. Catálise two-step**

Na catálise two-step ocorre as 2 reações citadas anteriormente: a esterificação (1<sup>a</sup> etapa) e a transesterificação básica (2<sup>a</sup> etapa), sendo a primeira pouco eficiente na conversão de TAG em ésteres, porém prepara o óleo para a segunda etapa através da conversão dos AGL em ésteres, enquanto a segunda que é limitada quanto a presença de interferentes, apresenta grande eficiência. Portanto, a catálise two-step é recomendada para ser utilizada em óleos com elevada acidez (DONG et al., 2013; HO et al., 2014).

Realizar a produção do biodiesel em 2 etapas empregando catálises diferentes se mostra uma opção bastante viável no caso da utilização de óleos com elevado índice de acidez (IA), tornando possível reduzir os custos da aquisição da matéria prima, através do uso de óleos brutos.

Uma desvantagem da catálise two-step é que na esterificação, o emprego de catalisadores ácidos ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ) apresenta a limitação de serem corrosivos, podendo elevar os custos de manutenção do sistema, além dos perigos relacionados ao manuseio de tais reagentes (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

#### **2.4.2. Catálise Heterogênea**

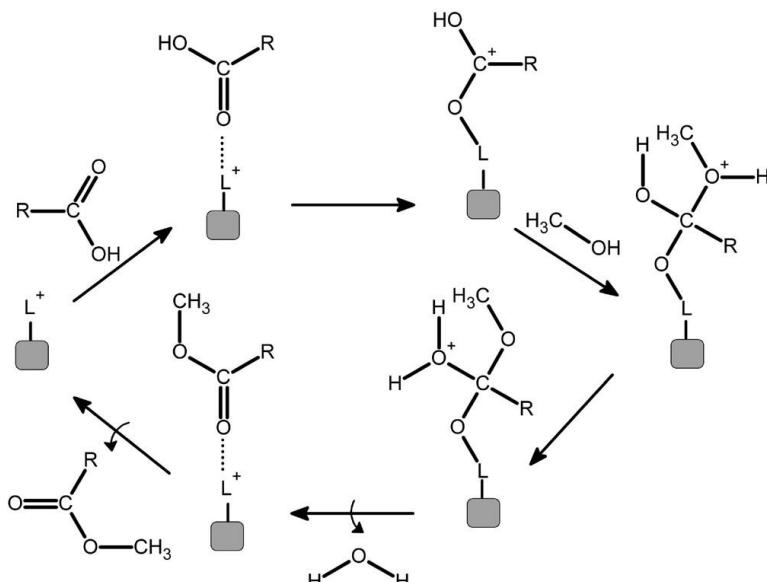
O uso de catalisadores heterogêneos é uma busca constante no aprimoramento de processos, pois, por se apresentar em um estado físico diferente do meio reacional a separação e recuperação do catalisador se torna um procedimento simplificado, normalmente, uma filtração simples.

Como esses catalisadores são, em sua maioria, sólidos a disponibilidade dos sítios reacionais se torna um problema. Enquanto, os catalisadores homogêneos se misturam ao

meio reacional apresentando total disponibilidade, os catalisadores heterogêneos promovem as reações apenas em lugares específicos da sua estrutura, denominados sítios catalíticos (CORDEIRO et al., 2011).

O sítio catalítico é o um ponto da superfície do catalisador, o qual possui algum grupamento responsável pela atividade catalítica, normalmente, um ácido ou uma base de Lewis, que ao interagir com o meio reacional age como catalisador como pode ser observado na Figura 14.

**Figura 14:** Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo



Fonte: (CORDEIRO et al., 2011).

Na busca por catalisadores com maior superfície de contato e maior quantidade de sítios ativos, estuda-se diferentes materiais e formas de produção com o intuito de adquirir catalisadores duráveis e com grande atividade catalítica. Outras dificuldades como a solubilização do catalisador no meio reacional também são comuns necessitando de adequações no processo de síntese do catalisador.

O processo catalítico empregando catalisadores heterogêneos torna mais simples o processo de refino do biodiesel produzido, pois o catalisador pode ser removido do meio através de uma filtração ou decantação do catalisador, permitindo uma reciclagem do catalisador e diminui a quantidade de resíduos gerados no processo (CORDEIRO et al., 2011). Outro fato importante é que o emprego desses catalisadores torna o aproveitamento do glicerol maior uma vez que não há resíduos do catalisador homogêneo, o que facilita sua purificação.

Apesar dessas vantagens o catalisador heterogêneo é mais caro que o homogêneo, além disso, sua reação é mais lenta quando comparada à catálise convencional o que gera muitos estudos quanto às formas de produção de diferentes tipos de catalisadores: ácidos como a resina sulfônica de troca iônica Amberlist-15 (CARRERO et al., 2015), básicos como o K<sub>2</sub>O suportado em CaO-ZnO ou Dolomita (CaO.MgO) (ISTADI; PRASETYO; NUGROHO, 2015; JAIYEN; NAREE; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2015) e também mistos como carboxilatos lamelares de zinco (RAMOS et al., 2015), visando melhorar a velocidade da reação heterogênea e reduzir os custos na sua obtenção.

Atualmente, os catalisadores ácidos para a produção de biodiesel são em sua maioria matrizes diferentes nas quais se promove uma sulfonação com ácido sulfúrico concentrado ou fumegante (KONWAR et al., 2014). Desse modo, sintetizam-se catalisadores sulfonados com diferentes teores de grupos substituintes aumentando exponencialmente as possibilidades com catalisadores heterogêneos (FRAILE et al., 2015).

A obtenção de um catalisador heterogêneo ácido ainda apresenta outra vantagem que é a não corrosividade de metais, sendo esse um grande problema enfrentado por indústrias que fazem uso de ácidos fortes. Portanto, o ideal seria obter um catalisador heterogêneo de baixo custo e elevada conversão, sendo removido ao final da reação por uma filtração simples.

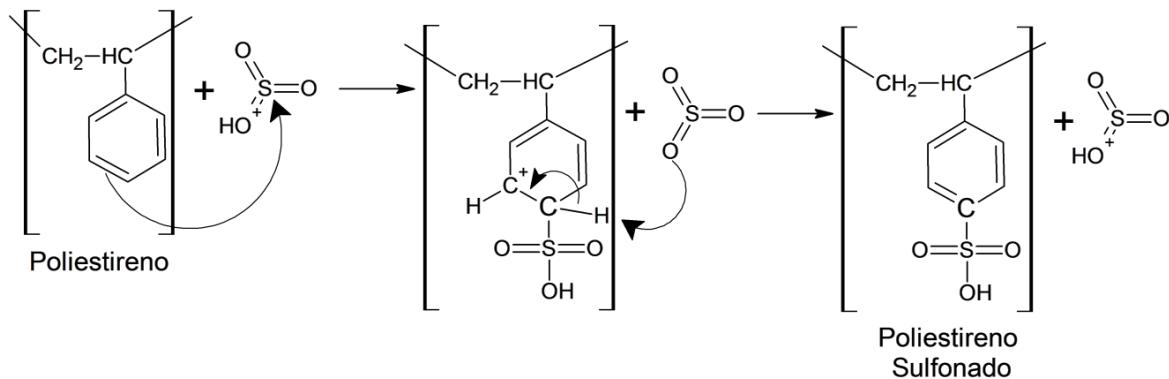
Na síntese do biodiesel os catalisadores ácidos convencionalmente são estudados com o objetivo de promover a esterificação ou a transesterificação ácida, como por exemplo alguns óxido sulfatados (SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), organo sulfônicos, dentre outros (PATHAK, 2015).

Visando obter catalisadores de baixo custo, também se avalia o aproveitamento de resíduos industriais e domésticos com o objetivo de sintetizar catalisadores com proveniente de materiais alternativos, como por exemplo, o poliestireno expandido (PSE) e o cloreto de polivinila (PVC).

Ambas as matrizes já apresentam trabalhos científicos publicados na literatura sobre a sua modificação química com o objetivo de produzir o poliestireno sulfonado (PSES) (SOLDI, 2006) e o cloreto de polivinila sulfonado (PVCS) (DOS SANTOS, 2009). Contudo, a sua utilização como catalisador na esterificação de óleos vegetais em ésteres, ainda é pouco estudada.

Na presença do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o poliestireno é sulfonado através da reação na Figura 15.

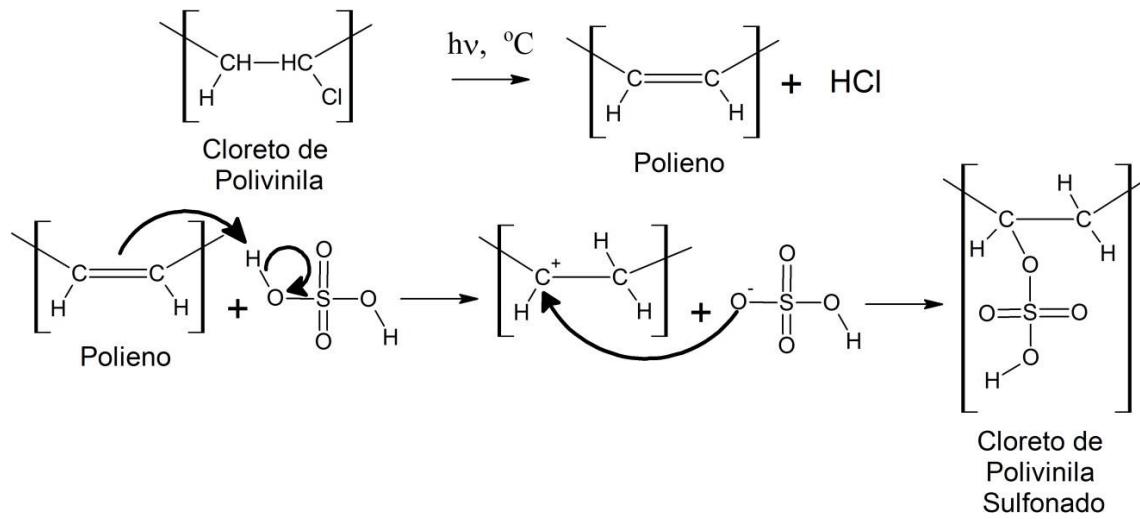
**Figura 15:** Mecanismo da Reação de sulfonação do poliestireno.



Fonte: Clayden et al., 2001.

De forma semelhante, o PVC também pode ser sulfonado através do seguinte mecanismo, promovendo a adição do ácido sulfúrico à cadeia polimérica como descrito na Figura 16.

**Figura 16:** Mecanismo da Reação de sulfonação do PVC



Fonte: Imagem adaptada de Dos Santos, (2009)

Conforme apresentado no mecanismo a reação acontece nas duplas ligações que surgem no PVC devido ao seu processo de degradação natural na presença de luz ou temperatura, promovendo a retirada dos grupos cloretos na forma de  $\text{HCl}$  e formando insaturações (DOS SANTOS, 2009).

## 2.5. Planejamento e otimização de experimentos

A produção de biodiesel vem sendo estudada com afinco por mais de 10 anos, mas cada catalisador ao ser utilizado em diferentes sistemas ou condições reacionais pode gerar resultados específicos para cada sistema. Como a maioria dos processos químicos, a produção do biodiesel envolve um número considerável de variáveis a serem estudadas visando verificar quais influenciam significativamente na resposta de interesse e como se dá tal influência.

A Quimiometria torna possível extrair uma maior quantidade de informações e melhores resultados aplicando métodos matemáticos e estatísticos (BARROS NETO; SCARMÍNO; BRUNS, 2010). Dependendo do estudo proposto, a Quimiometria dispõe de métodos eficientes que podem ser divididos por áreas como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada, métodos de inteligência artificial, dentre outras (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006).

Dentre os métodos quimiométricos citados, o planejamento e otimização de experimentos se mostram adequados à proposta deste trabalho.

No planejamento de experimentos o principal objetivo consiste em avaliar a significância de cada variável estudada e a tendência de sua influência na resposta desejada, essa etapa é denominada de triagem. Nesta etapa são utilizados métodos de planejamentos fatoriais, os quais permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais. Para isso é construída uma matriz de experimentos contendo 2 níveis, baixo (-1) e alto (+1), para cada variável, configurando um planejamento do tipo  $2^k$ , onde k é a quantidade de variáveis estudadas. Essa matriz contempla um planejamento fatorial completo, onde todas as opções possíveis de experimentos com os 2 níveis para cada variável serão realizadas e através de cálculos matemáticos e estatísticos avalia-se então a significância de cada variável e a tendência de melhor resposta (BARROS NETO; SCARMÍNO; BRUNS, 2010).

O uso do planejamento fatorial fracionário é uma ótima alternativa quando se possui muitas variáveis, pois assim pode-se reduzir a quantidade de experimentos realizados sem perder informações importantes para o seu sistema. Nesse caso é utilizado um planejamento  $2^{k-n}$  onde n indica uma fração dos experimentos do fatorial completo que é desejado, ou seja, ao realizar um estudo de 6 variáveis, seriam necessários  $2^6 = 64$

ensaios, contudo, ao utilizar a redução de 1 fração de meia, obtem-se  $2^{6-1} = 32$  ensaios, logo a quantidade de experimentos realizados foi reduzida pela metade e as informações retiradas do modelo continuam significativas.

Após a triagem das variáveis o próximo passo consiste em otimizar o experimento. A partir dos valores obtidos na triagem é possível delimitar uma região no espaço denominada Superfície de Resposta, a partir dela é determinado o ponto de ótimo que representa as melhores condições experimentais. O Planejamento Composto Central (CCD) é um dos métodos de superfície de resposta mais utilizado, na sua construção é necessário definir 3 parâmetros: uma parte chamada de fatorial (ou cúbica onde se determina o total de coordenadas e seus níveis baixo (-1) e alto (+1); o segundo é a parte axial na qual é observada uma região sobre o eixo, porém, além do cubo determinado no primeiro ítem, sendo esse nível determinado para todas as coordenadas; e por fim o ponto central da sua região a ser estudada (BARROS NETO; SCARMÍNO; BRUNS, 2010).

Através do CCD é possível construir uma superfície de resposta e avaliar a resposta de fatores ao mesmo tempo obtendo um ponto de máximo, mínimo ou sela. Para avaliar os erros e a linearidade da função matemática ajustada, dentre todos os pontos pertencentes ao CCD pode-se escolher o ponto central, no qual deve-se realizar de 3 a 5 ensaios com o objetivo de estabilizar a variância da resposta (BARROS NETO; SCARMÍNO; BRUNS, 2010).

Empregando essas ferramentas estatísticas multivariadas é possível diminuir a quantidade de ensaios sem prejudicar as informações retiradas do modelo construído adquirindo resultados com maior facilidade e qualidade, incluindo informações complexas de interações em terceiro nível, ou interações lineares ou quadráticas, que dificilmente, poderiam ser observadas com análises univariadas.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Gerais

O objetivo desse trabalho foi avaliar a produção de biodiesel etílicos e metílicos a partir do óleo bruto de Pinhão Manso, otimizando os diferentes parâmetros do processo de produção e avaliar a eficiência de diferentes métodos na redução da acidez do óleo utilizado.

#### 3.2. Específicos

- Avaliar a obtenção do óleo de Pinhão Manso Bruto por diferentes métodos de extração.
- Determinar empregando planejamento fatorial fracionado e planejamento composto central, quais variáveis são significativas e a melhor condição para cada uma delas na esterificação do OPMB.
- Determinar empregando planejamento fatorial fracionado e planejamento composto central, as variáveis significativas e as melhores condições para promover a transesterificação do Óleo de Pinhão Manso Tratado (OPMT).
- Produzir e caracterizar novos catalisadores heterogêneos para a esterificação do OPMB e compará-los com métodos tradicionais;
- Produzir e caracterizar os biodiesel etílico e metílico obtidos nas condições otimizadas empregando catalisadores homogêneos e heterogêneos.
- Caracterizar o resíduo da extração do óleo de Pinhão Manso (torta) e propor aplicabilidades para os mesmos.

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Extração e caracterização de óleo de Pinhão Manso

#### 4.1.1. Extração de óleo com solventes diversos

Após a colheita das sementes de Pinhão Manso, utilizou-se um processador de alimentos para triturar as sementes e obter uma amostra rica em material oleaginoso. O material foi levado à estufa a 100 °C para a retirada de materiais voláteis e água por 24 horas. As sementes trituradas são apresentadas na Figura 17.

**Figura 17:** Sementes de Pinhão Manso trituradas



Fonte: o autor

A seguir foram realizados alguns testes de extração de óleo da amostra com o intuito de determinar o teor de óleo nas sementes colhidas em frente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Latitude -18,92, longitude -48,26). O teste foi realizado empregando sistema de extração Soxhlet mostrado na Figura 18.

**Figura 18:** Sistema de extração por Soxhlet



Fonte: o autor

Utilizou-se um sistema Soxhlet com capacidade de 125,0 mL no corpo do extrator, acoplado a um balão de fundo redondo de 250,0 mL. O condensador foi conectado a um banho termostatizado a 15 °C para evitar possíveis evaporações dos solventes empregados (hexano, diclorometano e etanol) na extração por um período de 12 horas.

O cartucho para a extração foi preparado a partir de uma folha de papel de filtro qualitativo de tamanho 14 cm de altura por 12 cm de largura, aproximadamente, sendo as bordas costuradas com linha branca para evitar que a amostra saia do cartucho. A amostra foi então adicionada ao cartucho e sua massa anotada para posterior determinação do rendimento da extração por meio da Equação 1.

(Equação 1)

$m_{óleo}$  = massa de óleo extraída

$m_{amostra}$  = massa de Pinhão Manso triturado e seco utilizada na extração

Após a extração, o solvente junto com o óleo de Pinhão Manso (OPM) retirado das amostras foi filtrado em funil de placa porosa número 3 em sistema de filtração à vácuo para retirar quaisquer resíduos sólidos que possam ter sido carregado pelo solvente durante a extração. A amostra filtrada foi transferida para um balão de fundo redondo, previamente pesado no qual foi levado ao evaporador rotativo (IKA RV8) a 80 °C e acoplado a uma bomba à vácuo operando a, aproximadamente, 100 mmHg por 60 minutos ou até que não houvesse mais desprendimento de vapor. Após o resfriamento, pesou-se o balão calculando a massa de óleo extraída. O produto foi armazenado e etiquetado devidamente para posterior análise.

Primeiramente, foi realizada uma triagem para a obtenção das informações de teor de óleo nas sementes e determinar qual o melhor solvente que pode ser empregado no processo. Os solventes testados foram: diclorometano, hexano e etanol.

Por fim, foram realizados alguns testes de extração do OPM com etanol na presença de diferentes catalisadores ( $H_2SO_4$ , PSES e PVCS) com o objetivo de esterificar o óleo bruto durante a etapa de extração. O sistema de extração foi montado conforme a Figura 18, contudo, o catalisador foi adicionado no balão de fundo redondo junto com o solvente na proporção mássica relativa à massa de óleo estimada a ser extraída (38,15% da massa da amostra).

Após a extração foi necessário lavar a amostra extraída com 2 frações de 50,0 mL de água destilada a fim de remover o catalisador antes da retirada do solvente em evaporador rotativo.

#### **4.1.2. Análise de FT-MIR das amostras de OPM**

As amostras obtidas de OPM extraídas com as diferentes solventes foram submetidas à análise de Espectrometria na Região do Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR) a fim de observar se a extração promoveu alguma modificação química no óleo ou em sua composição.

Os espectros foram obtidos utilizando um espetrômetro FT-MIR Spectrum Two (Perkin Elmer) com um acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) de seleneto de zinco, onde cada espectro é resultado da média de 16 varreduras com resolução  $4,0\text{ cm}^{-1}$  na faixa de 4000 a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.1.3. Determinação da composição química da torta de Pinhão Manso**

Para obter a composição química do resíduo da extração do óleo de Pinhão Manso utilizaram-se vários procedimentos (teor de umidade, teor de cinzas, lignina Klason insolúvel, lignina Klason solúvel,  $\alpha$ -celulose, hemicelulose,) sendo cada medida realizada em triplicatas.

##### **4.1.3.1. Teor de umidade**

O teor de umidade foi determinado em triplicata pelo método da estufa baseando-se na norma TAPPI T264 OM-88. Uma massa de aproximadamente  $2 \pm 0,001\text{g}$  de amostra foi colocada em cadinho previamente seco e tarado. Este conjunto, foi condicionado em estufa a  $105 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Logo, em seguida, repetiu-se o processo de aquecimento e resfriamento até atingir massa constante. Assim o teor de umidade foi calculado como a diferença percentual entre as massas de amostra antes e após o processo de secagem.

##### **4.1.3.2. Teor de cinzas**

A determinação do teor de cinzas foi realizada baseando-se na norma TAPPI T211 OM-93. Utilizou-se um cadinho de porcelana previamente seco e tarado, onde foi

colocado aproximadamente 1 g de amostra, e o conjunto foi levado à mufla a uma temperatura de 800 °C por 2 horas. Em seguida o sistema (cadinho + cinzas) foi resfriado em dessecador até temperatura ambiente. Pesou-se o cadinho com as cinzas e determinou-se o teor de cinzas como sendo a percentagem de massa residual (após calcinação) com relação à massa inicial de amostra seca.

#### 4.1.3.3. Teor de Lignina Klason insolúvel

A determinação do teor de lignina Klason insolúvel foi realizada baseando-se na norma TAPPI T13 M-54. Uma massa de aproximadamente  $1 \pm 0,01$  g de amostra seca foi colocada em almofariz com 15,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m), macerada exaustivamente e deixada em repouso por 2 horas a temperatura ambiente (contadas a partir da adição de ácido a amostra). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um balão redondo de 1 L, (adição de água até que a solução tenha um volume total de 575 mL) e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em funil de vidro sinterizado nº 4, previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel. O funil com a lignina insolúvel foi seco em estufa a  $105 \pm 3$  °C por 12 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado (em uma balança com precisão de 0,0001g). O conteúdo de lignina insolúvel foi calculado como a percentagem da massa de lignina insolúvel em relação à massa inicial de amostra seca.

#### 4.1.3.4. Teor de Lignina Klason solúvel

O teor de lignina solubilizada em meio ácido foi quantificado por meio de espectroscopia na região do ultravioleta baseando-se na norma TAPPI T13 M-54. As soluções para as análises foram preparadas usando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até a concentração final de 0,05 mol/L de ácido sulfúrico. Uma solução de referência de concentração de 0,05 mol/L foi preparada a partir do ácido sulfúrico 72%. Foram feitas medidas de absorbância do filtrado nos comprimentos de onde de 215 e 280 nm. A concentração (g/L) de lignina Klason solúvel foi calculada pela Equação 2:

$$C \text{ (g/L)} = [(4,53 A_{215}) - A_{280}] \cdot 300 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: C (g/L) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido

$A_{215}$  = valor de absorbância a 215 nm.

$A_{280}$  = valor de absorbância a 280 nm.

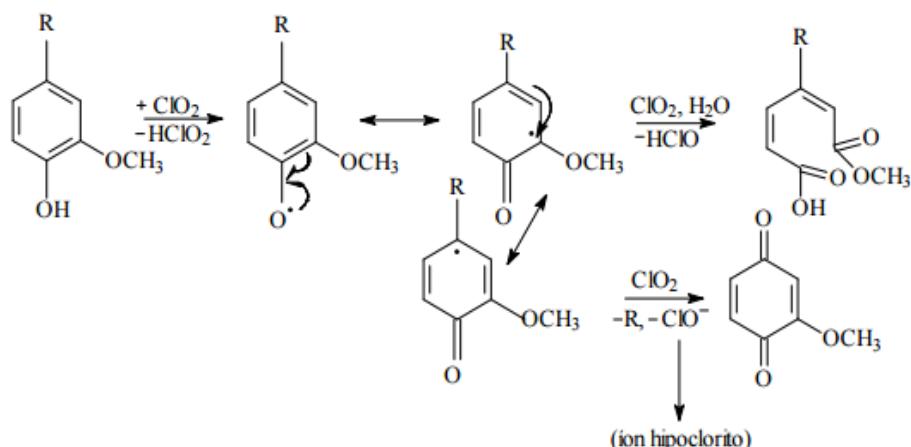
#### 4.1.3.5. Obtenção da Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante após a extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e  $\text{ClO}_2$ , produto este formado na reação redox de  $\text{ClO}_2^-$  em meio ácido segundo a Equação 3.



No procedimento para obtenção da holocelulose foi utilizado o método do clorito ácido onde o  $\text{ClO}_2$  oxida a lignina restando apenas a holocelulose, como descrito por Browning (BROWNING, 1967). A Figura 19 representa o mecanismo de ação do  $\text{ClO}_2$  na deslignificação.

**Figura 19: Mecanismo da reação de deslignificação**



Fonte: Imagem adaptada de Nascimento (2010)

Uma massa de aproximadamente 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL com 100 mL de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais 2 vezes. A mistura foi então resfriada a 10

°C, filtrada em funil de vidro sinterizada nº 2, previamente seco e tarado, em seguida lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 6 horas resfriado em dessecador e pesado para quantificar o rendimento da holocelulose.

#### **4.1.3.6. Teor de $\alpha$ -celulose**

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24% resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado  $\alpha$ -celulose (BROWNING, 1967). Transferiu-se 3,0 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH 5% (m/v) e fez-se uma atmosfera inerte pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado nº 2, lavada com 50 mL de solução de KOH 5% (m/v) e em seguida com 100 mL de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH 24% (m/v). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH 24% (m/v), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético 10% (v/v) e 100 mL de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de KOH, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 ± 3 °C por 6 horas, e pesado. O conteúdo de  $\alpha$ -celulose foi determinado como a percentagem de massa de resíduo em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

#### **4.1.3.7. Teor de hemiceluloses**

Como já definido, a holocelulose é uma mistura de hemicelulose e  $\alpha$ -celulose, portanto, a hemiceluloses pode ser determinada como a diferença percentual entre os

teores de holocelulose e  $\alpha$ -celulose, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose. O cálculo foi realizado a partir da seguinte Equação 4.

$$\% \text{ Hemicelulose} = \% \text{ Holocelulose} - \% \text{ } \alpha\text{-celulose} \quad \text{Equação 4}$$

## 4.2. Otimização da catálise two-step do OPMB.

### 4.2.1. Otimização da esterificação (1<sup>a</sup> etapa) do OPMB.

Visando obter as melhores condições reacionais para a esterificação do óleo de Pinhão Manso usado na produção de biodiesel, realizou-se a otimização da esterificação do OPMB adquirido da Empresa BIOAUTO agroindustrial LTDA, sendo este óleo escolhido por ser a amostra com maior teor de AGL, além disso, é a que melhor representa o Pinhão Manso por ser de origem comercial.

A etapa de triagem das variáveis foi realizada a partir de um planejamento fatorial fracionado  $2^{6-2}$ . Avaliaram-se os seguintes parâmetros: Tempo, Temperatura, % (m/m) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Razão molar (álcool:óleo), Tipo de álcool (metanol ou etanol) e a velocidade de rotação da barra magnética; gerando uma matriz de 16 experimentos codificados em nível baixo (-1) e nível alto (+1).

Na Tabela 3 são apresentadas as notações e os valores para cada um dos níveis das variáveis a serem tratadas pelo Planejamento Fatorial Fracionado  $2^{6-2}$ .

**Tabela 3:** Notações utilizadas no Planejamento Fatorial Fracionado  $2^{6-2}$ .

Notação	Descrição	Nível baixo (-1)	Nível alto (+1)
% $\text{H}_2\text{SO}_4$	Porcentagem de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (% massa)	0,5	2,5
TP	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	35	65
RM	Razão molar (Álcool:Óleo)	3:1	9:1
TA	Tipo de álcool	Metanol	Etanol
TR	Tempo de reação (minutos)	60	300
VR	Velocidade de rotação (rpm)	120	400

Em seguida foi construído um planejamento composto central (CCD) para determinar os valores críticos para cada uma das variáveis significativas, otimizando a etapa de esterificação. A partir das condições otimizadas foi obtido um óleo de Pinhão Manso Tratado (OPMT). Os modelos foram construídos usando o programa Statística 8.0.

Cada experimento do planejamento fatorial fracionado e do CCD, foram realizados de acordo com o seguinte procedimento: preparou-se um banho de glicerina previamente aquecido na temperatura determinada na matriz de experimentos e

controlada através de um termopar integrado ao equipamento e agitação magnética. Utilizou-se aproximadamente 25,000 g de óleo para cada um dos experimentos e a partir dessa massa de óleo determinou-se a massa necessária de álcool metílico ou etílico a ser adicionada dependendo da razão molar requerida no experimento, assim como a massa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Para a realização do cálculo da razão molar de álcool:óleo, foi considerado que a massa molar do óleo utilizado era de 885,4 g/mol referente a molécula trioleína, que é um padrão de comparação para óleos vegetais. Portanto, para a razão 3:1 (álcool:óleo) foi utilizado 2,71 g de metanol ou 3,90 g de etanol.

Todos os reagentes foram adicionados a um frasco de vidro contendo uma barra magnética. O frasco foi então tampado e a mistura reacional foi levada ao banho de glicerina sem agitação por 20 minutos para uma ambientação da temperatura previamente estabelecida de acordo com o planejamento. Transcorrido o tempo, a agitação foi ativada, e dado início ao tempo reacional.

Ao final da reação, a amostra foi retirada do frasco e transferida para um funil de separação onde foi lavada com 4 frações contendo 40,00 mL de água a 85 °C, aproximadamente, em seguida, foi evaporada a 80 °C e vácuo de 100 mmHg em evaporador rotativo por cerca de 40 minutos. Por fim, a amostra foi armazenada em frasco de vidro para posterior análise de acidez. A determinação da % de esterificação (%) E) foi realizada através da Equação 5.

— (Equação 5)

Onde: %E = porcentagem de esterificação (%)

$\text{IA}_{\text{Final}}$  = Índice de acidez após a esterificação (mg KOH/g);

$\text{IA}_{\text{Inicial}}$  = Índice de acidez antes da esterificação (mg KOH/g);

Como se observa no cálculo da esterificação foi considerado apenas o IA da amostra, portanto, nada se pode concluir a respeito do processo de transesterificação ácida durante a catálise ácida, sendo que, o OPMT produzido será levado a um processo de transesterificação básica que garantirá a conversão do TAG em ésteres.

#### 4.2.2. Otimização da transesterificação (2<sup>a</sup> etapa) do OPMT

Realizou-se um planejamento fatorial fracionado  $2^{5-2}$  para avaliar quais variáveis seriam mais importantes durante a transesterificação do OPMT, gerando uma matriz com

8 experimentos realizados em triplicata. Em seguida, otimizou-se a transesterificação empregando um CCD para determinar os valores críticos para as variáveis mais significativas.

O procedimento empregado na transesterificação está descrito no ítem 4.2.1., sendo executado da mesma forma que na esterificação, entretanto, empregando um catalisador alcalino. Para a determinação do rendimento de cada reação utilizou-se a seguinte Equação 6.

— (Equação 6)

Onde:  $m_{Final}$  = Massa obtida de biodiesel ao final da reação (g);

$m_{Inicial}$  = Massa de óleo utilizada no início da reação (g);

### 4.3. Síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos.

#### 4.3.1. Síntese do Poliestireno espandido sulfonado (PSES)

A metodologia empregada na síntese do poliestireno expandido sulfonado (PSES) foi baseada em um estudo comparativo de diferentes metodologias na produção de catalisadores heterogêneos (SOLDI, 2006).

A síntese desse catalisador foi empregada a partir do poliestireno expandido (PSE) que seria descartado após ser utilizado como preenchimento em transporte de cargas. O PSE foi primeiramente triturado até se tornar pequenas partículas. Em seguida, foi submetido à sulfonação empregando ácido sulfúrico concentrado.

Foram transferidos para um balão de fundo redondo de 125 mL, cerca de 5,0 g de PSE sobre o qual foram adicionados 50,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. O balão foi acoplado a um sistema de refluxo e submetido à agitação magnética e temperatura de 80 °C em banho de glicerina por 3 horas.

Em seguida, o produto foi filtrado a vácuo em funil de placa porosa nº 3, separando o ácido sulfúrico residual (sobrenadante) do poliestireno sulfonado (filtrado), sendo lavado com água destilada gelada sucessivas vezes até que a água de lavagem mantivesse pH 7,0, por fim, o filtrado foi lavado com etanol e seco em estufa a 80 °C até peso constante.

#### 4.3.2. Síntese do Cloreto de polivinila sulfonado (PVCS)

A metodologia de síntese do cloreto de polivinila sulfonado (PVCS) foi baseada em estudo já realizado no preparo desse catalisador em diferentes condições (XU; LEE, 2009). A amostra foi preparada a partir de um cano residual de construção que foi, primeiramente, limpo e em seguida triturado até o aspecto de pó.

Transferiu-se cerca de 5,0 g do cloreto de polivinila (PVC) para um balão de fundo redondo e adicionou-se 100,0 mL de diclorometano, em seguida, adicionou-se 20,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) à mistura, acoplando ao balão um sistema de refluxo. O sistema foi mantido sob agitação magnética e a 55 °C por 4 horas.

Após a reação, a mistura foi transferida para um bequer contendo água destilada gelada, sendo lavado sucessivas vezes até atingir pH 5,0. O PVCS obtido foi levado a estufa e seco a temperatura de 80 °C.

#### 4.3.3. Determinação de grupos ácidos nos catalisadores

Por meio da reação de sulfonação, os catalisadores adquirem um caráter ácido devido, principalmente, a adição de grupos sulfônicos, portanto, como a ação do catalisador depende da quantidade desses ácidos deve-se determinar a quantidade de grupos ácidos nos diferentes catalisadores. Realizou-se a determinação dos grupos via titulação direta com solução etanólica padronizada de KOH 0,1 mol/L, ocorrendo a reação presente na Equação 7



Uma amostra de aproximadamente 1 g do catalisador foi pesada em um erlenmeyer de 125,0 mL e adicionou-se 20,00 mL de água destilada sobre a amostra que permaneceu sob agitação magnética por 1 hora. Adicionou-se, 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 0,1 % (m/m) à mistura, a qual foi titulada em seguida.

A quantidade de grupos ácidos foi determinada a partir da Equação 8.

— (Equação 8)

G. A. = Grupos Ácidos (mmols de grupos ácidos/g de catalisador)

M = Concentração molar do titulante (mol/L)

F = Fator de correção da solução titulante

V = Volume gasto na titulação da amostra (mL)

m = Massa de catalisador titulada (g)

#### 4.3.4. Teste de solubilidade dos catalisadores heterogêneos

Os catalisadores foram submetidos a um teste de solubilidade em metanol, etanol e no próprio OPMB.

Uma ponta de espátula de cada catalisador foi adicionada em 3 tubos de ensaio, em seguida, cada um dos solventes foi adicionado a cada um dos tubos observando se houve algum indício de solubilização ou qualquer modificação nas amostras. Com o objetivo de confirmar que não houveram perdas significativas em massa dos catalisadores também será realizada uma pesagem antes e após a reação reafirmando que os catalisadores heterogêneos foram recuperados após as reações.

#### 4.3.5. Análise de FT-MIR dos catalisadores produzidos.

Os espectros na região do infravermelho médio dos catalisadores foram obtidos a partir do pastilhamento em KBr e analisado em um Espectrômetro de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (Jasco), sendo o espectro resultante obtido pela média de 32 varreduras com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.6. Análise elementar dos catalisadores produzidos.

Realizou-se a análise elementar para determinar o teor de enxofre antes e depois das reações de sulfonação utilizando um equipamento Elementar Analyzer 2400-CHNS/O da Perkin Elmer.

### 4.4. Tratamento do OPMB empregando catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos foram empregados na esterificação do OPMB nas condições previamente otimizadas para o catalisador homogêneo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Entretanto,

essas condições podem não ter o mesmo efeito com os catalisadores heterogêneos, uma vez que há limitações quanto à interação de seus sítios ácidos e os reagentes. Além disso, em uma massa de catalisador heterogêneo há 50 vezes menos grupos ácidos que na mesma massa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Outro fator avaliado, foi a utilização do etanol na temperatura otimizada e a 70 °C, sendo a segunda temperatura escolhida por ser próxima ao ponto de ebulição do etanol, e conforme observado com o metanol, a temperatura reacional ideal foi determinada a aproximadamente 7 °C abaixo do ponto de ebulição do mesmo.

Após a esterificação as amostras foram filtradas e levadas ao evaporador rotativo para remoção do álcool, em seguida, armazenadas em frascos identificados para posterior análise de índice de acidez.

#### 4.5. Caracterização físico-química de óleos e biodieseis.

As análises realizadas nas caracterizações físico-químicas dos óleos foram as seguintes: densidade a 20 °C, estabilidade à oxidação, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de refração a 20 °C, índice de saponificação e viscosidade cinemática a 40 °C. Enquanto que para os biodieseis produzidos foram realizadas as análises de: densidade a 20 °C, estabilidade à oxidação, índice de acidez, índice de peróxidos, índice de refração a 20 °C, teor de ésteres e viscosidade cinemática a 40 °C.

Os métodos analíticos realizados em triplicata foram baseados nas seguintes normas técnicas descritas na Tabela 4.

**Tabela 4:** Normas analíticas de referência utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos dos óleos e biodieseis.

Parâmetros	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Densidade a 20 °C	7148	1298	3675
Estabilidade à oxidação a 110 °C			14112
Índice de acidez	14448	664	14104
Índice de Peróxidos	9678		
Índice de Refração a 20 °C	5778		
Indice de Saponificação	MB-75		
Teor de éster	15764		14103
Viscosidade Cinemática a 40 °C	10441	445	3104

#### 4.5.1. Determinação de densidade a 20 °C.

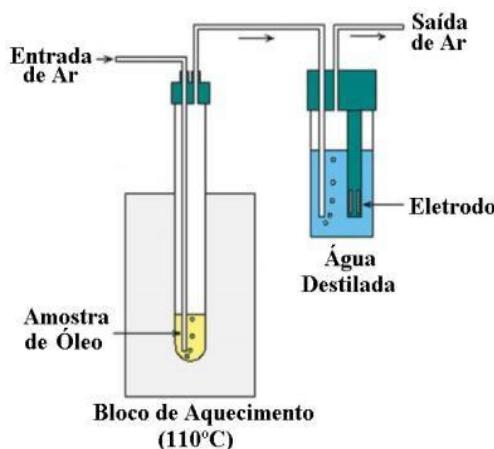
A densidade foi determinada utilizando um picnômetro calibrado, com capacidade de 10 mL e um banho termostático a 20,0 °C, determinando a massa do conjunto em uma balança semi-analítica com precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ .

#### 4.5.2. Determinação da estabilidade à oxidação

Realizou-se a medida de estabilidade à oxidação no equipamento Biodiesel Rancimat 873 da Metrohm que é operado através do software Biodiesel Rancimat 873 Control.

Nesse aparelho a amostra é prematuramente envelhecida por um processo de decomposição térmica e oxidativa provocada em um tubo aquecido a 110 °C e uma vazão de ar atmosférico seco de 10 L/h, por um sistema conforme a Figura 20.

Figura 20: Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873



Fonte: Portela, (2011)

#### 4.5.3. Análise do índice de acidez

A determinação do Índice de Acidez (IA) do óleo foi analisada através de uma titulação ácido-base com solução alcoólica padronizada de KOH 0,1 mol/L como titulante e álcool etílico absoluto como solvente. Nessa análise os AGL são neutralizados com o KOH adicionado conforme na Equação 9.



Primeiramente foi determinado o branco da solução devido à acidez do etanol empregado como solvente da análise. Em cada análise utilizou-se 25,0 mL de álcool etílico absoluto e 2 gotas de fenolftaleína 0,1% como indicador. Para cada análise utilizou-se em média 2-5 g de amostra que, após a adição do álcool, foi titulado com a solução padronizada de KOH 0,1mol/L até a viragem, detectada através da mudança de coloração da solução para um tom rósea.

O cálculo do índice de acidez foi realizado através da Equação 10.

\_\_\_\_\_ (Equação 10)

IA = Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra);

M = Concentração molar da solução (mol/L);

F = Fator de correção da solução de KOH;

V = Volume gasto na titulação da amostra (mL);

Vb = Volume do branco (mL);

m = Massa da amostra utilizada na titulação (g);

#### 4.5.4. Determinação do índice de peróxidos

Para a análise utilizou-se uma solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 mol/L. O preparo da solução a ser titulada é feito pesando 5 g da amostra em um bêquer de 100 mL. Adicionou-se 30 mL de uma solução 3:2 de ácido acético:clorofórmio, respectivamente, e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixando-a em repouso ao abrigo da luz por exatamente 1 minuto. Acrescentou-se 30 mL de água então titulou-se a amostra com a solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 mol/L até a cor amarelada da solução quase desaparecer. Adicionou-se 0,5 mL de solução de amido 1% (m/v) e continuou a titulação até o desaparecimento da cor azul.

Para eliminar a influência de possíveis interferentes nos reagentes foi feito o teste em branco da análise do mesmo modo previamente citado, porém, sem a adição da amostra.

O cálculo do índice de peróxido é realizado a partir da Equação 11:

\_\_\_\_\_ (Equação 11)

Onde: Índice de peróxidos =  $m$  equivalente/kg

$V$  = Volume de titulante utilizado (mL)

$V_b$  = Volume do branco (mL)

$M$  = concentração molar da solução titulante (mol/L)

$F$  = Fator de correção da solução titulante

$m$  = Massa de amostra utilizada na análise (g)

#### 4.5.5. Determinação do índice de refração a 20 °C

Para realizar a análise é preciso que primeiro seja feito o ajuste da aparelhagem de modo que o refratômetro de Abbé possua um sistema de circulação de água a 20 °C, fazendo que a água circule por meio dos prismas deixando a amostra a essa temperatura. Além disso, utiliza-se uma lâmpada de vapor de sódio como fonte de luz, emitindo um comprimento de onda de 589,3 nm nos prismas do refratômetro.

Depois de estabilizada a temperatura do sistema, limpou-se os prismas com um pedaço de algodão embebido em cetona. Certificou-se que os prismas estavam limpos e completamente secos e então colocou-se no prisma inferior algumas gotas. Fechou-se o prisma e sendo travado firmemente. Deixou-se por 1 a 2 minutos para que a amostra atingisse o equilíbrio térmico e então se ajustou o aparelho de modo a obter uma leitura mais distinta possível e realizou-se a leitura da escala.

#### 4.5.6. Determinação do índice de saponificação

Pesou-se, aproximadamente, 5 g da amostra, e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 125,0 mL. Adicionou-se então, 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 4% (m/v).

O balão foi conectado em um condensador e utilizando uma manta de aquecimento, o sistema foi mantido em refluxo por 30 minutos.

Ao término do tempo, foi adicionado 3 gotas da solução de fenolftaleína e, ainda quente, titulou-se a mistura utilizando uma solução padronizada de HCl 0,5 mol/L até o desaparecimento da coloração rósea.

Também foi realizada uma determinação do branco através do mesmo procedimento, contudo, sem adição de amostra.

O cálculo do índice de saponificação é realizado a partir da Equação 12:

---

(Equação 12)

ONDE: I.S. = Índice de Saponificação (mg KOH/g de amostra)

f = Fator de correção da solução titulante

B = Volume gasto na titulação do Branco (mL)

A = Volume gasto na titulação da amostra (mL)

m = Massa de amostra utilizada na análise (g)

#### 4.5.7. Determinação do teor de éster

O teor de éster das amostras foi determinado por cromatografia em fase gasosa, empregando um cromatógrafo a gás marca Thermo modelo GC Focus Series, com detector por ionização de chama. Os ésteres de ácidos graxos foram separados em coluna capilar CP9080 da Agilent com diâmetro interno 0,32 mm, espessura do filme 0,25  $\mu$ m e comprimento de 30 m.

Foram obedecidas as seguintes condições de operação: temperatura programada da coluna: 140 °C (4 °C/min) até 240 °C, mantendo a temperatura final por 5 minutos; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 375 °C; gás de arraste: nitrogênio, velocidade linear 100 mL/min; razão de divisão da amostra 50:1; fluxo de amostra na coluna: 2 mL/min; volume de injeção de 1 $\mu$ L. Identificou-se os ácidos graxos por comparação dos valores das áreas e os tempos de retenção de uma mistura de padrões puros dos ésteres metílicos (marca Aldrich) com ésteres de C14:0 a C22:0. A quantificação foi realizada através de uma curva de calibração gerada para cada componente da mistura padrão.

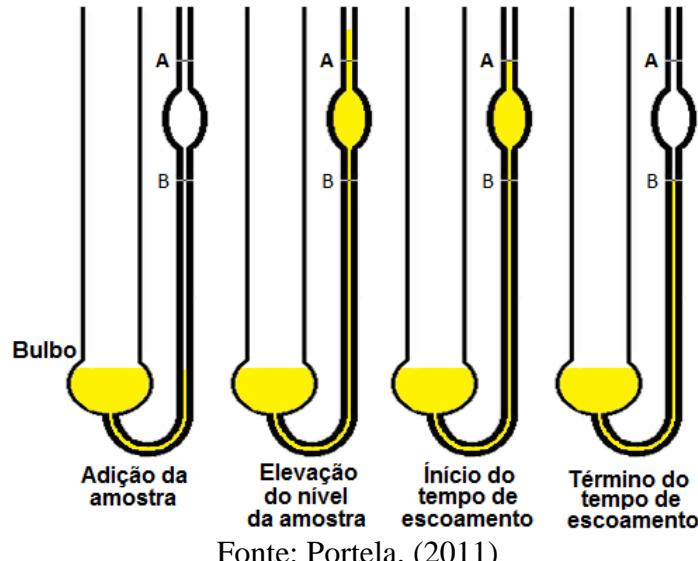
#### 4.5.8. Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

Utilizou-se um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske (viscosímetro capilar) calibrado previamente, imerso em um banho de glicerina sobre um agitador magnético com controlador de temperatura configurado para manter 40 °C.

A amostra foi adicionada ao viscosímetro utilizando uma pipeta volumétrica de 10,00 mL, e em seguida aguardou-se cerca de 30 minutos para a homogeneização do sistema com movimentações ocasionais na amostra. Em seguida, determinou-se o tempo necessário para a amostra percorrer do ponto A ao ponto B no viscosímetro. Para isso utilizou-se um pipetador para elevar o nível da amostra acima do ponto A, em seguida, retirou-se o pipetador permitindo a amostra correr livremente até o ponto A. Ao passar

por A iniciou-se a cronometragem do tempo que foi parado assim que o nível da amostra ultrapassou o ponto B determinando o tempo de escorrimento da amostra, como observado na Figura 21.

**Figura 21:** Esquema da análise de viscosidade.



Fonte: Portela, (2011)

Após a determinação do tempo de escorrimento da amostra a viscosidade foi calculada a partir da constante do viscosímetro utilizado na análise, por meio da Equação 13:

$$V = k \cdot t \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:  $V$  = viscosidade cinemática a 40 °C ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

$K$  = constante do viscosímetro ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ )

$t$  = tempo de escorrimento da amostra (s)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Obtenção e comparação dos produtos da extração do óleo de Pinhão Manso.

Durante o processo de extração observou-se que a coloração do solvente, ao entrar em contato com a amostra, se tornava levemente amarelada, indício que o óleo estava sendo retirado da amostra, e que após 4 horas de extração não se observava mais mudança na coloração do solvente. Portanto, o sistema permaneceu mais 2 horas sob extração removendo pequenos resíduos do óleo garantindo uma extração satisfatória do material graxo presente nas amostras. A Tabela 5 demonstra os resultados de rendimento da extração e o IA das amostras obtidas.

**Tabela 5:** Rendimento e índice de acidez da extração do OPM por Soxhlet

Método	Solvente	Rendimento (%)	Acidez (mg KOH/g)
Prensagem*	-	-	29,53 ( $\pm 0,20$ )
Soxhlet	Hexano	35,95 ( $\pm 0,99$ )	16,26 ( $\pm 0,22$ )
Soxhlet	Diclorometano	35,96 ( $\pm 0,78$ )	16,34 ( $\pm 0,13$ )
Soxhlet	Etanol	38,15 ( $\pm 0,92$ )	25,93 ( $\pm 0,34$ )

\*OPMB: origem BIOAUTO Agroindustrial LTDA.

Como esperado o OPMB apresentou uma acidez superior a de todas outras amostras. Essa diferença pode ser observada através do processo de obtenção do óleo, sendo este obtido através da prensagem das sementes em uma esmagadora industrial (PINHO; SUAREZ, 2013). Esse processo de extração remove o óleo bruto empregando temperatura e sucessivas prensagens mecânicas, entretanto, após decantação prolongada pode apresentar uma borra rica em água, fosfatídeos e resíduos da semente, pois sua estocagem na presença de água promove a hidrólise dos TAGs aumentando o teor de AGL no OPMB (MORETTO; FETT, 1998).

O método de extração por solvente é mais eficiente se comparado com a prensagem pois consegue retirar mais óleo da semente, entretanto, o custo do processo é muito maior, principalmente, devido ao custo do solvente empregado. Após a prensagem em uma esmagadora industrial a torta ainda apresenta um percentual de 10-12% de óleo normalmente, enquanto que empregando solvente a torta retém menos que 1% de óleo (MORETTO; FETT, 1998). Devido a essa diferença no rendimento dos processos que normalmente se emprega solvente na extração do óleo de soja que apresenta em média um teor de 18% em óleo, enquanto que outras oleaginosas como a mamona, dendê,

girassol e algodão, normalmente utilizam a prensagem como método de extração de óleo (MORETTO; FETT, 1998).

Na Tabela 5 a eficiência dos métodos que utilizaram solventes comprovam os dados da literatura a respeito do teor de óleo nas sementes, que em média, possuem 36%. Além disso, foi observado um comportamento incomum para o uso do etanol como solvente apresentando um rendimento maior que o diclorometano e o hexano. Esse resultado sugere que o uso do etanol favorece a retirada de compostos que os demais solventes não conseguiram, como os fosfatídeos (PEREIRA, 2009) e também é possível remover os ésteres de forbol tornando a torta destoxicificada (CRUZ, 2012).

Para determinar a escolha do solvente mais adequado a ser utilizado na extração do óleo de Pinhão Manso não depende apenas da quantidade de óleo extraída, mas também da qualidade do óleo obtido e de outros fatores que permeiam o uso e as condições técnicas do solvente, como: a viabilidade econômica do solvente e a sua toxicidade.

Dentre os 3 solventes avaliados o que apresenta menor risco (toxidez e inflamabilidade) é o etanol uma vez que apresenta a menor pressão máxima de vapor, que define a quantidade de solvente presente na fase vapor em um sistema além do ponto de ebulição do mesmo. Além disso, a análise toxicológica dos solventes mostra que o mais perigoso é o diclorometano, seguido do hexano e por fim o etanol, sendo, portanto, a escolha menos tóxica e mais barata uma vez que o custo do álcool etílico absoluto é menor em relação aos outros solventes.

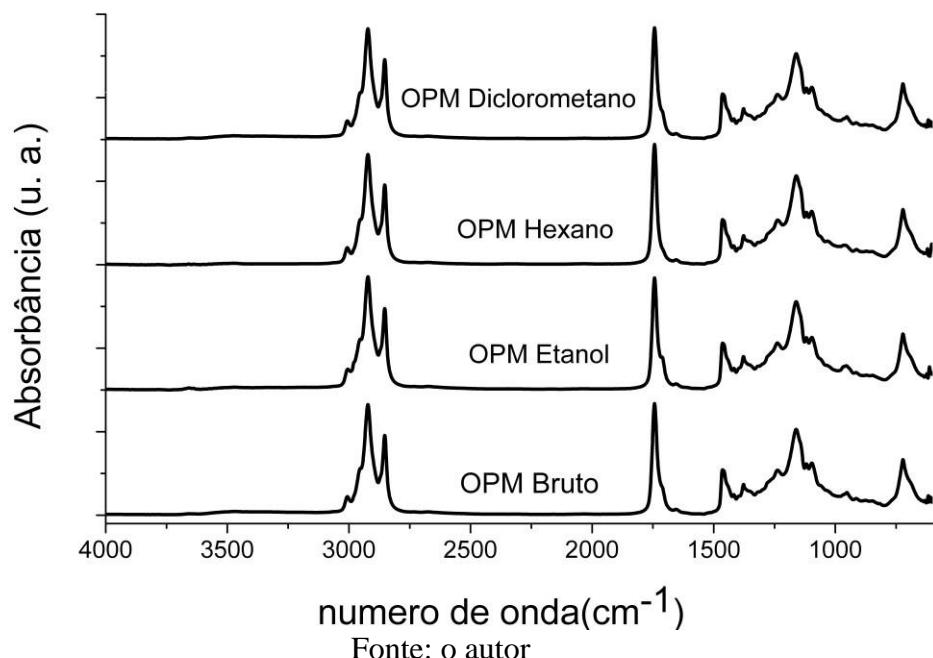
Visando a produção de biodiesel, não basta apenas encontrar o melhor rendimento do processo, mas também, produzir um óleo de baixa acidez, tornando possível empregá-lo na transesterificação do OPM visando à produção de biodiesel. Para esse fim é necessário que o óleo apresente acidez inferior a 2 mg de KOH/g (Ma, 1999), caso contrário, os AGL do óleo podem neutralizar o catalisador da reação impedindo a conversão em ésteres alquílicos.

Portanto, determinou-se que o rendimento da extração do etanol frente aos outros solventes é ligeiramente melhor, entretanto, há um aumento na acidez do óleo.

Os resultados das amostras de OPM foram comparados a fim de observar as diferenças de cada um dos métodos observando possíveis diferenças consideráveis.

As amostras de OPM extraídas com as diferentes solventes não apresentaram diferenças significativas entre si (CRUZ, 2012). A Figura 22 indica que diferenças na composição dos mesmos são imperceptíveis ao infravermelho.

**Figura 22:** Espectros de FT-MIR das diferentes amostras de OPM.



Fonte: o autor

Os espectros dos OPMs apresentaram as deformações axiais C-O em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , enquanto, que as ligações C-H apresentam deformações axiais em  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $2965\text{ cm}^{-1}$  e deformação angular simétrica e assimétrica em  $1375\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ , além de deformação axial C=O em  $1750\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Apesar da diferença de acidez das amostras de óleo, não foi possível observar diferença nos espectros FT-MIR apesar da variação no IA das amostras.

## 5.2. Caracterização da torta residual da extração.

A análise de composição foi realizada com a torta residual do processo de extração com etanol, sendo escolhida pois a extração com etanol se mostrou mais eficiente que as demais, além disso, a determinação da composição das tortas extraídas com diclorometano e hexano apresentaram dificuldades no processo de filtração e obtenção da holocelulose. A composição da torta está descrita na Tabela 6.

**Tabela 6:** Composição da torta de Pinhão Manso extraída com etanol.

Análises	Torta de Pinhão Manso	Torta de Pinhão Manso (KIM et al., 2013)
$\alpha$ -celulose	36,62 $\pm$ 3,64	36,64
Hemicelulose	13,62 $\pm$ 3,64	4,82
Holocelulose ( $\alpha$ -celulose + Hemicelulose)	50,24 $\pm$ 0,93	-
Lignina Insolúvel	9,18 $\pm$ 0,94	-
Lignina Solúvel	6,27 $\pm$ 0,33	-
Total Lignina (Insolúvel + Solúvel)	15,45 $\pm$ 1,27	39,61
Teor de umidade	7,92 $\pm$ 0,11	-
Teor de cinzas	5,62 $\pm$ 0,62	-
Outros (Extrativos)	-	18,94
Total	79,23%	100,01

Na análise de composição, vale ressaltar que a holocelulose é a somatória da  $\alpha$ -celulose e hemicelulose, assim como a lignina total é a somatória da lignina insolúvel e lignina solúvel.

O valor do total da análise de composição não apresentou um valor próximo a 100% como esperado, contudo, através da comparação com a literatura foi possível observar que a fração não identificada da torta de Pinhão Manso, provavelmente, será a presença de extrativos, o que é observado em outras publicações com teor próximo a 20% (LABEGALINI et al., 2013).

Sabe-se que é possível retirar da torta  $\alpha$ -celulose, hemicelulose e lignina, logo, os mesmos poderiam ser utilizados em diferentes finalidades, ou até poderiam ser modificados para apresentarem novas aplicações como a síntese de carboximetilcelulose, celulose microcristalina (FLAUZINO NETO, 2012) entre outros derivados de celulose (RIBEIRO, 2012) ou lignina (SOUZA, 2006). Contudo, há várias referências relatando a sua utilização na produção de bioóleo (JOURABCHI; GAN; NG, 2014; KIM et al., 2013), como ração animal (WIDYASTUTI; SUTARDE; SETYOBUDI, 2015) e como fonte para biocarvão (HSU et al., 2014; LABEGALINI, 2013).

### 5.3. Otimização da esterificação do OPMB

Os experimentos da esterificação foram realizados empregando o OPMB adquirido na Empresa Bioauto Agroindustrial Ltda, que apresenta teor de AGL de 29,53 mg KOH/g. Caso sejam estabelecidas condições satisfatórias pode-se usar o mesmo procedimento para óleos com teor de AGL inferior ao OPMB, caso contrário seria necessário uma etapa de tratamento visando reduzir a acidez antes de transesterificar (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

A matriz de experimentos utilizada no planejamento fatorial fracionado  $2^{6-2}$  presente na Tabela 7, tem por objetivo avaliar a % E das diferentes condições reacionais determinando quais variáveis influenciam o processo de esterificação do OPMB.

**Tabela 7:** Planejamento Fatorial Fracionado  $2^{6-2}$  da esterificação do OPMB.

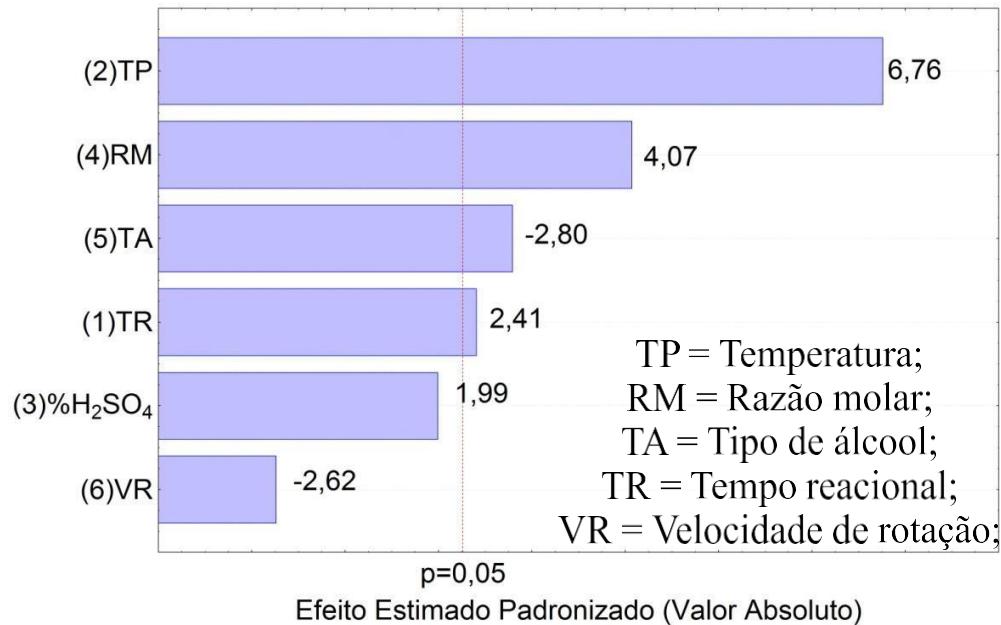
Teste	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TP (°C)	RM (Álcool:Óleo)	TA	TR (min.)	VR (rpm)	% E (%)
1	0,50 (-)	35,0 (-)	3:1 (-)	Metanol (-)	60 (-)	120 (-)	21,00 ( $\pm 0,17$ )
2	0,50 (-)	35,0 (-)	3:1 (-)	Etanol (+)	300 (+)	120 (-)	30,85 ( $\pm 0,27$ )
3	0,50 (-)	65,0 (+)	3:1 (-)	Etanol (+)	60 (-)	400 (+)	60,01 ( $\pm 0,12$ )
4	0,50 (-)	65,0 (+)	3:1 (-)	Metanol (-)	300 (+)	400 (+)	89,54 ( $\pm 0,28$ )
5	2,50 (+)	35,0 (-)	3:1 (-)	Etanol (+)	60 (-)	400 (+)	29,63 ( $\pm 0,69$ )
6	2,50 (+)	35,0 (-)	3:1 (-)	Metanol (-)	300 (+)	400 (+)	39,45 ( $\pm 0,04$ )
7	2,50 (+)	65,0 (+)	3:1 (-)	Metanol (-)	60 (-)	120 (-)	81,34 ( $\pm 0,06$ )
8	2,50 (+)	65,0 (+)	3:1 (-)	Etanol (+)	300 (+)	120 (-)	82,22 ( $\pm 0,03$ )
9	0,50 (-)	35,0 (-)	9:1 (+)	Metanol (-)	60 (-)	400 (+)	60,82 ( $\pm 0,07$ )
10	0,50 (-)	35,0 (-)	9:1 (+)	Etanol (+)	300 (+)	400 (+)	49,64 ( $\pm 0,05$ )
11	0,50 (-)	65,0 (+)	9:1 (+)	Etanol (+)	60 (-)	120 (-)	69,39 ( $\pm 0,08$ )
12	0,50 (-)	65,0 (+)	9:1 (+)	Metanol (-)	300 (+)	120 (-)	97,44 ( $\pm 0,01$ )
13	2,50 (+)	35,0 (-)	9:1 (+)	Etanol (+)	60 (-)	120 (-)	50,29 ( $\pm 0,13$ )
14	2,50 (+)	35,0 (-)	9:1 (+)	Metanol (-)	300 (+)	120 (-)	94,62 ( $\pm 0,17$ )
15	2,50 (+)	65,0 (+)	9:1 (+)	Metanol (-)	60 (-)	400 (+)	97,35 ( $\pm 0,01$ )
16	2,50 (+)	65,0 (+)	9:1 (+)	Etanol (+)	300 (+)	400 (+)	89,43 ( $\pm 0,02$ )

Esse primeiro estudo tem por objetivo fazer uma triagem das variáveis visando determinar primeiramente quais dentre elas afetam significativamente a resposta

desejada, no caso a porcentagem de esterificação. No caso de uma ou mais variáveis não serem significativas elas podem ser fixadas em qualquer nível.

A partir dos resultados da Tabela 7 foi gerado o gráfico de Pareto da Figura 23, no qual se pode visualizar as variáveis significativas e as intensidades de seus respectivos efeitos na esterificação do OPMB.

**Figura 23:** Gráfico de Pareto obtido no planejamento fatorial fracionado  $2^{6-2}$  para esterificação do OPMB.



Fonte: o autor

Através da análise da Figura 23, pode-se determinar que somente 4 variáveis foram significativas na esterificação, sendo elas TP, RM, TA e TR. Sendo que o tipo de álcool trata-se de uma variável qualitativa, portanto deve-se definir o álcool a ser utilizado antes da aplicação do método de superfície de resposta, no caso optar pelo metanol conforme a tendência da variável para nível baixo no planejamento. Logo, definiram-se as seguintes variáveis para serem avaliadas no CCD: “TP”, “TR” e “RM”.

Na Figura 23 os efeitos das variáveis “TP”, “TR” e “RM” foram positivos, indicando um aumento na esterificação quando mantida cada variável no nível alto.

Apesar da variável “TP” apresentar um efeito positivo não é recomendável utilizar a temperatura de 65 °C, uma vez que essa também é a temperatura de ebulição do metanol, podendo ocorrer desprendimento de vapor de metanol durante a realização dos experimentos. Além disso, a literatura aponta que a esterificação otimizada na presença de metanol ocorre a uma temperatura entre 55 e 60 °C, pois acima dessa temperatura

ocorre a evaporação do metanol pode reduzir a RM no sistema ocasionando um efeito negativo na reação, logo, o ponto central da variável TP foi determinado em 55 °C com variação de 20 °C para os níveis baixo (35 °C) e alto (75 °C).

Avaliando a RM, observa-se que devido a seu efeito positivo, o ponto central da variável foi fixado em (9:1), com nível baixo (6:1) e nível alto (12:1). Por fim, a variável TR requer mais atenção, pois apesar de apresentar efeito positivo, o que é esperado, não é interessante que um processo seja demasiado longo, pois o aumento na esterificação pode ser pouco significativo perante os custos energéticos do processo. Além disso, a literatura aponta para um TR otimizado próximo a 120 minutos de reação (BERCHMANS; HIRATA, 2008; DA SILVA; BORGES NETO, 2013), portanto, a partir desse conhecimento prévio determinou-se o nível baixo em 60 minutos e nível alto em 180 minutos, na busca por uma esterificação eficiente no menor tempo possível.

Como a % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a VR não foram significativas, seus valores foram fixados em 0,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 400 rpm.

Seguindo a otimização da esterificação do OPMB, construiu-se uma matriz de experimentos baseado no Planejamento CCD como mostra a Tabela 8.

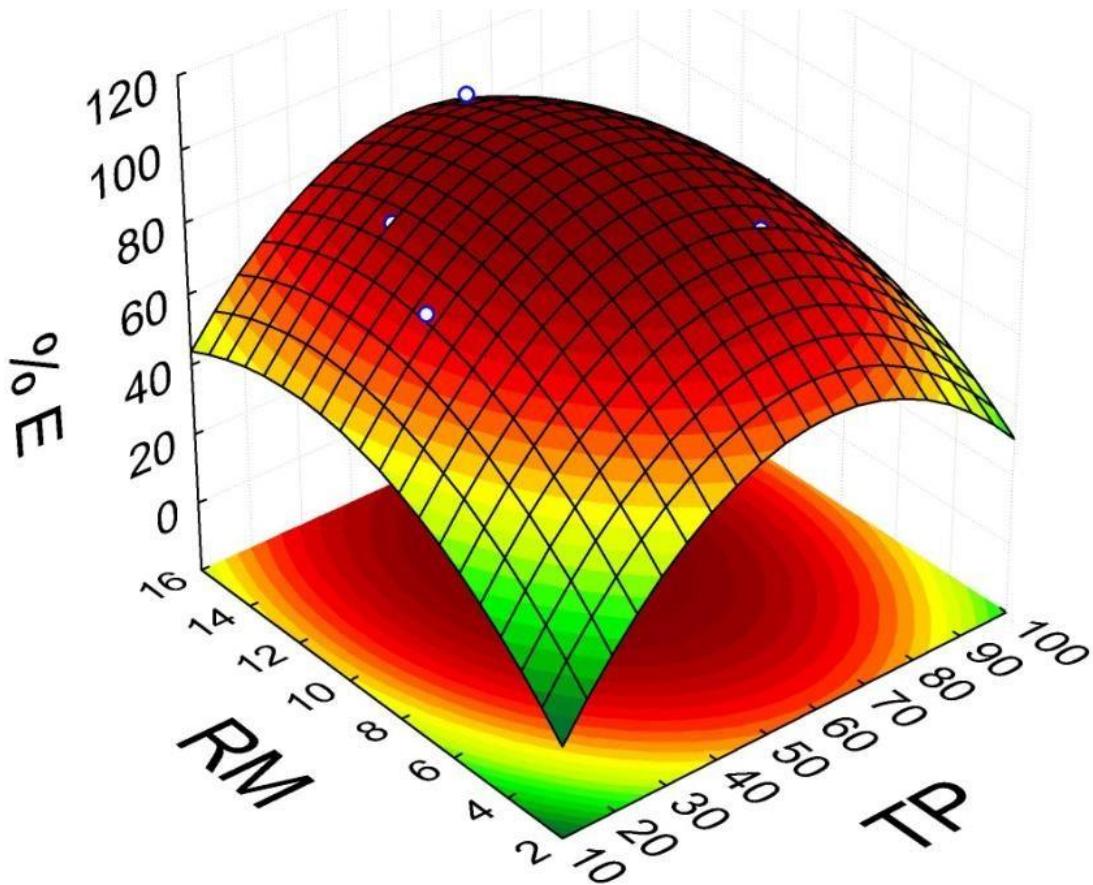
**Tabela 8:** Matriz do Planejamento Composto Central para o OPMB

Experimento	TP (°C)	TR (minutos)	RM	%E (%)
1	35 (-1)	60 (-1)	6,0 (-1)	59,07 ( $\pm 0,06$ )
2	35 (-1)	60 (-1)	12 (+1)	60,57 ( $\pm 0,07$ )
3	35 (-1)	180 (+1)	6,0 (-1)	63,55 ( $\pm 0,07$ )
4	35 (-1)	180 (+1)	12 (+1)	86,42 ( $\pm 0,02$ )
5	75 (+1)	60 (-1)	6,0 (-1)	77,18 ( $\pm 0,05$ )
6	75 (+1)	60 (-1)	12 (+1)	86,08 ( $\pm 0,04$ )
7	75 (+1)	180 (+1)	6,0 (-1)	88,49 ( $\pm 0,03$ )
8	75 (+1)	180 (+1)	12 (+1)	91,55 ( $\pm 0,05$ )
9	21,3 (-1,4)	120 (0)	9,0 (0)	81,19 ( $\pm 0,12$ )
10	88,6 (+1,4)	120 (0)	9,0 (0)	73,69 ( $\pm 0,08$ )
11	55 (0)	19 (-1,4)	9,0 (0)	77,03 ( $\pm 0,04$ )
12	55 (0)	219 (+1,4)	9,0 (0)	97,98 ( $\pm 0,02$ )
13	55 (0)	120 (0)	3,95 (-1,4)	76,69 ( $\pm 0,02$ )
14	55 (0)	120 (0)	14,04 (+1,4)	97,79 ( $\pm 0,01$ )
15*	55 (0)	120 (0)	9,0 (0)	96,05 ( $\pm 0,03$ )
16*	55 (0)	120 (0)	9,0 (0)	95,85 ( $\pm 0,03$ )
17*	55 (0)	120 (0)	9,0 (0)	95,35 ( $\pm 0,06$ )
18*	55 (0)	120 (0)	9,0 (0)	95,59 ( $\pm 0,03$ )
19*	55 (0)	120 (0)	9,0 (0)	95,47 ( $\pm 0,03$ )

\* Ponto central

A partir dos resultados obtidos no CCD para o OPMB foi possível determinar uma condição ótima para a realização da esterificação, sendo que a mesma pode ser observada na superfície de resposta gerada apresentada na Figura 24.

**Figura 24:** Superfície de Resposta da temperatura em função da razão molar (álcool:óleo)



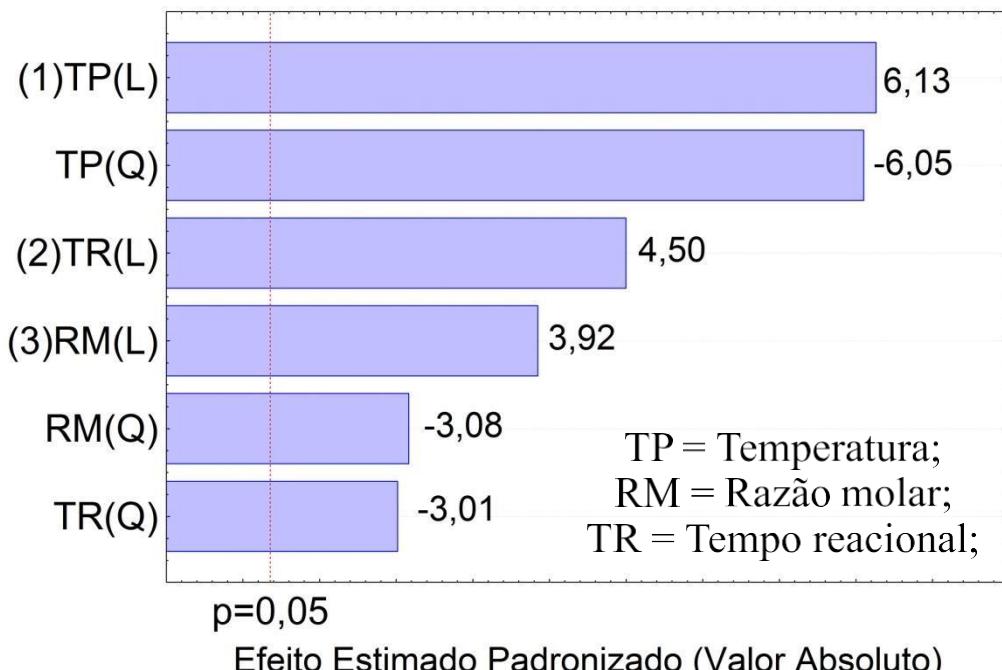
Fonte: o autor

A Figura 24 mostra uma superfície de resposta com a formação de um ponto de máximo na região experimental avaliada, sendo que as condições críticas determinadas a partir do CCD presente na Tabela 8, determina que as seguintes condições: 173 minutos (TR), 57,3 °C (TP) e 11,4:1 (RM), representam um ponto de máximo da superfície de resposta gerada descrita pela Equação 14.

$$\% E = -38,79 + 2,69X - 0,02X^2 + 11,17Y - 0,46Y^2 - 0,02XY \quad (\text{Equação 14})$$

A partir dos resultados do CCD também foi construído um gráfico de Pareto mostrado na Figura 25.

**Figura 25:** Gráfico de Pareto do CCD do OPMB



Fonte: o autor

Através do gráfico de Pareto observa-se que todos os efeitos avaliados apresentaram significância comprovando a importância das variáveis otimizadas nesse processo em seus efeitos lineares (L) e quadráticos (Q), além disso, devido ao fato de todos os efeitos quadráticos serem negativos e significativos, observou-se a formação de um ponto de máximo.

Obtidas as condições ótimas de operação da reação, foram realizadas outras reações com o OPMB com o objetivo de produzir uma quantidade de óleo tratado para se prosseguir com os experimentos de transesterificação do óleo. Nessas operações em maior escala foram realizados experimentos a partir de 250 g de OPMB onde obteve-se o óleo tratado com uma acidez média de 0,49 ( $\pm 0,01$ ) mg de KOH/g de amostra o que representa uma redução da acidez de 98,3%. Foi observado também experimentalmente, um rendimento em massa de 99% ocorrendo pequenas perdas de massa apenas nas transferências e no refino do óleo. O produto obtido dessa etapa recebeu o nome de óleo de Pinhão Manso Tratado (OPMT) por possuir baixa acidez.

Portanto, é preciso ressaltar que o OPMT trata-se de uma mistura de óleo com um pequeno percentual de ésteres metílicos proveniente da esterificação dos AGL, e que com as condições corretamente empregadas podem tornar esse percentual superior a 96,5%, que é a especificação exigida pela ANP para comércio e distribuição do biodiesel.

#### 5.4. Otimização da transesterificação do OPMT

Para a otimização da etapa de transesterificação do processo de produção do biodiesel foi empregada como avaliação preliminar da reação um planejamento fatorial fracionado  $2^{5-2}$  com o objetivo de determinar a influência de 5 variáveis no processo que são as mesmas avaliadas no processo de esterificação: Temperatura (TP), Tempo reacional (TR), tipo de álcool (TA), Razão Molar (RM) e a % KOH.

A matriz de experimentos utilizada para o planejamento fatorial fracionado está descrita na Tabela 9.

**Tabela 9:** Matriz de experimentos do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-2}$  de transesterificação do OPMT

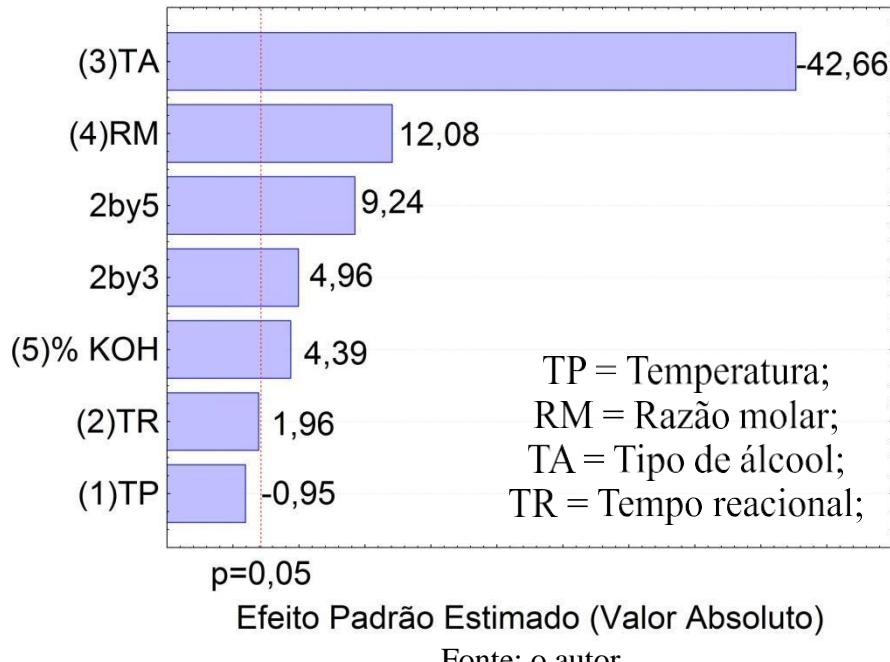
Experimento	TP (°C)	TR (min.)	TA	RM (álcool:óleo)	% KOH (m/m)	Rendimento (% massa)
1	35,0 (-1)	20 (-1)	Metanol (-1)	9,0:1 (+1)	1,50 (+1)	96,41 ( $\pm 0,23$ )
2	55,0 (+)	20 (-1)	Metanol (-1)	6,0:1 (-1)	0,50 (-1)	89,59 ( $\pm 0,43$ )
3	35,0 (-1)	60 (+1)	Metanol (-1)	6,0:1 (-1)	1,50 (+1)	92,44 ( $\pm 1,42$ )
4	55,0 (+)	60 (+1)	Metanol (-1)	9,0:1 (+1)	0,50 (-1)	90,89 ( $\pm 1,64$ )
5	35,0 (-1)	20 (-1)	Etanol (+1)	9,0:1 (+1)	0,50 (-1)	68,84 ( $\pm 0,47$ )
6	55,0 (+)	20 (-1)	Etanol (+1)	6,0:1 (-1)	1,50 (+1)	56,96 ( $\pm 2,30$ )
7	35,0 (-1)	60 (+1)	Etanol (+1)	6,0:1 (-1)	0,50 (-1)	55,74 ( $\pm 1,13$ )
8	55,0 (+)	60 (+1)	Etanol (+1)	9,0:1 (+1)	1,50 (+1)	75,89 ( $\pm 0,25$ )

Os resultados do planejamento experimental do óleo de Pinhão Manso tratado mostram o que muitas literaturas já trazem quanto à diferença entre a produção dos ésteres metílicos e etílicos, que é a queda no rendimento quando se emprega etanol como álcool na reação. A comprovação é factível uma vez que o maior rendimento obtido para o etanol (75,89%) foi inferior ao menor rendimento do metanol (89,59%), o que indica a dificuldade enfrentada na produção do biodiesel etílico, além disso, o metóxido é um nucleófilo mais forte que o etóxido justificando a maior efetividade da reação com metanol, sendo que uma menor eficiência deve ser observado empregando alcoóis com cadeias maiores (Clayden et al, 2001).

Durante a execução dos experimentos, observou-se que a separação de fases não ocorreu de forma espontânea após a reação empregando etanol, sendo necessário evaporar o álcool adicionado em excesso para se observar a separação de fases.

O planejamento fatorial fracionado conseguiu determinar quais fatores são mais importantes na transesterificação do OPMT, gerando um gráfico de Pareto, que indicou 3 variáveis que são as mais significantes, como mostra a Figura 26.

**Figura 26:** Gráfico de Pareto do Planejamento Fatorial Fracionado  $2^{5-2}$  da Transesterificação do OPMT.



Dentre todas as variáveis observadas as que apresentaram maior significância foram a TA, RM e as relações de TR com % KOH e TR com TA, logo, a única variável que não apresentou significância foi a TP, além disso, a variável TA é qualitativa impedindo que seja empregada no CCD a seguir. Portanto, é necessário que a variável TA seja fixada em seu nível baixo (-1) uma vez que sua influência na reação é negativa, obtendo melhores resultados ao utilizar metanol (MENEGHETTI et al., 2006).

A escolha das demais variáveis e seus limites a serem empregados no CCD da transesterificação foram determinados a partir dos resultados da Figura 26. Com exceção da variável TA, todas outras variáveis tiveram efeito positivo, portanto, o aumento da RM influencia positivamente a reação a avaliação de uma região próxima aos seus nível alto de todas elas é o recomendado, sendo o procedimento adotado para as variáveis RM e TR assumindo seus respectivos níveis alto como o ponto central do CCD.

Contudo, para a % KOH foi adotado o ponto central como 1,0%, sendo seu nível baixo 0,5% e o nível alto 1,5%. Esses níveis foram selecionados, tendo por base a literatura conhecida de produção de biodiesel, que indica que uma quantidade excessiva de catalisador provoca a reação de saponificação que diminui o rendimento da reação durante o processo de refino (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998).

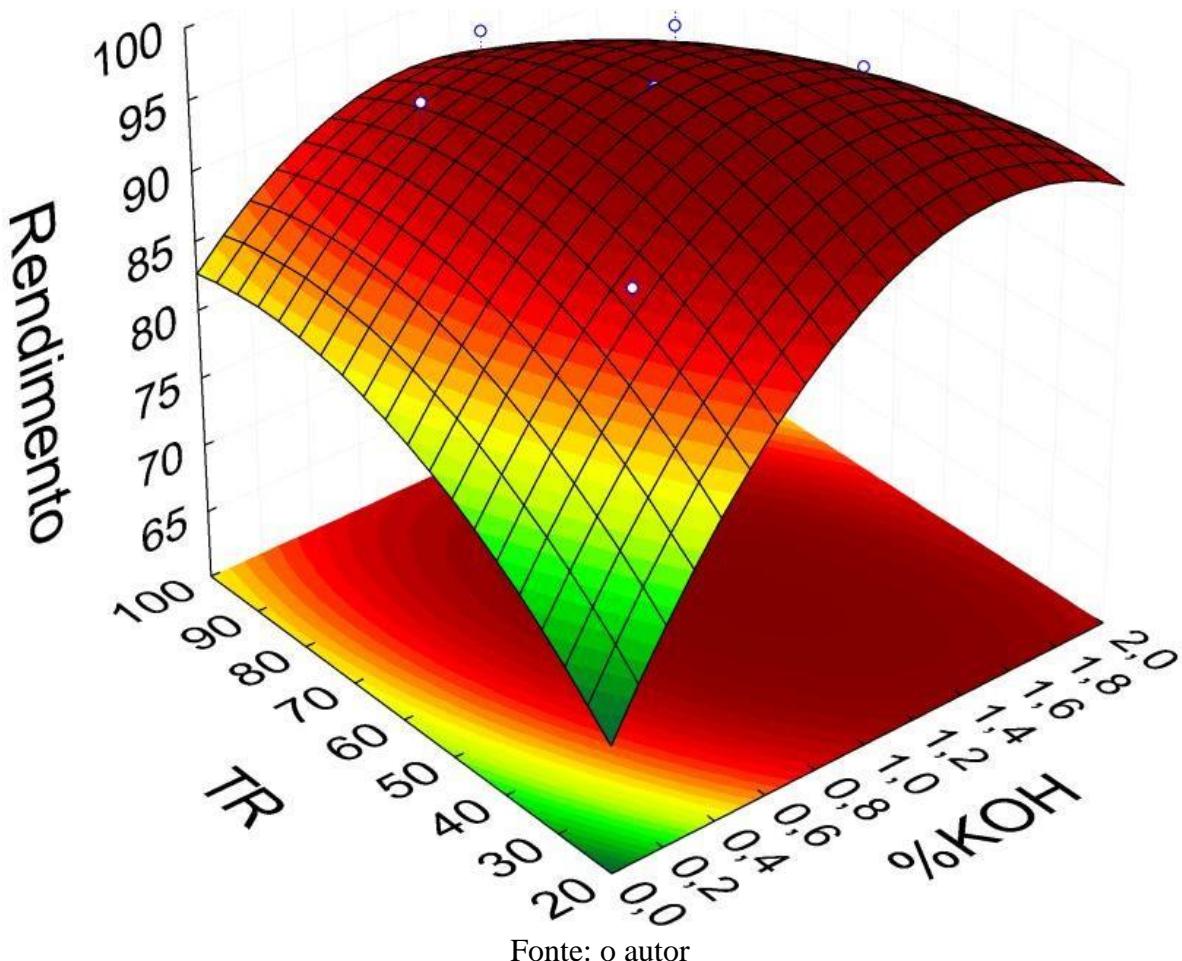
A matriz de experimentos realizados no CCD da transesterificação do OPMT está descrita na Tabela 10.

**Tabela 10:** Matriz de experimentos do CCD da transesterificação do OPMT.

Experimento	RM (álcool:óleo)	TR (min.)	% KOH (m/m)	Rendimento (m/m)
1	7,5:1(-1)	40,0(-1)	0,50(-1)	82,89
2	7,5:1(-1)	40,0(-1)	1,50(+1)	95,94
3	7,5:1(-1)	80,0(+1)	0,50(-1)	95,59
4	7,5:1(-1)	80,0(+1)	1,50(+1)	95,37
5	10,5:1(+1)	40,0(-1)	0,50(-1)	92,09
6	10,5:1(+1)	40,0(-1)	1,50(+1)	96,14
7	10,5:1(+1)	80,0(+1)	0,50(-1)	91,04
8	10,5:1(+1)	80,0(+1)	1,50(+1)	93,60
9	6,51(-1,4)	60,0(0)	1,00(0)	96,40
10	11,51(+1,4)	60,0(0)	1,00(0)	93,88
11	9,0:1(0)	26,4(-1,4)	1,00(0)	91,31
12	9,0:1(0)	93,6(+1,4)	1,00(0)	93,86
13	9,0:1(0)	60,0(0)	0,16(-1,4)	83,66
14	9,0:1(0)	60,0(0)	1,84(+1,4)	92,55
15	9,0:1(0)	60,0(0)	1,00(0)	97,43
16	9,0:1(0)	60,0(0)	1,00(0)	96,72
17	9,0:1(0)	60,0(0)	1,00(0)	97,09
18	9,0:1(0)	60,0(0)	1,00(0)	97,21
19	9,0:1(0)	60,0(0)	1,00(0)	96,35

Através da matriz de experimentos foi possível determinar uma região de elevado rendimento reacional, como pode ser observado na Figura 27 e a respectiva Equação (15) que rege a superfície.

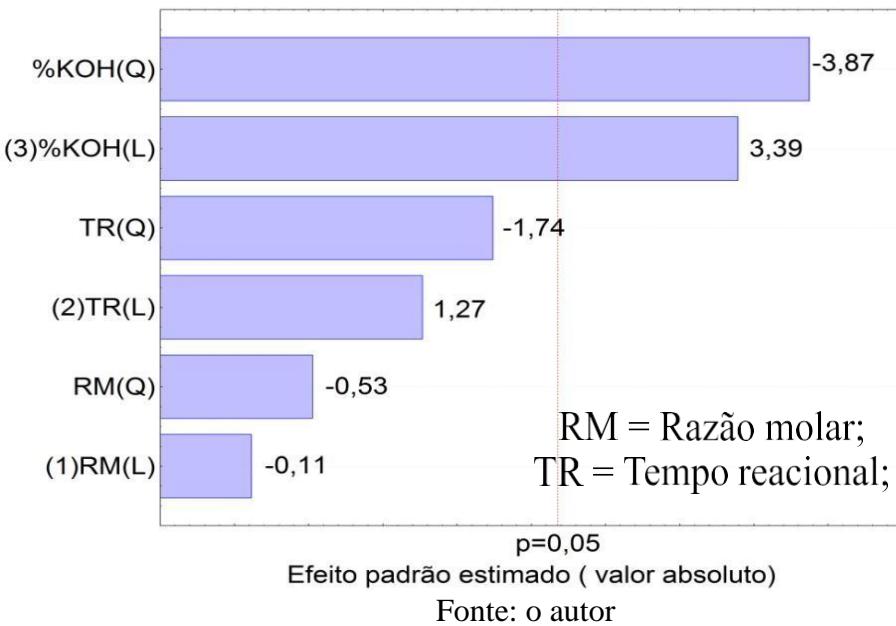
**Figura 27:** Superfície de Resposta do CCD da transesterificação do OPMT.



$$\text{Rendimento} = + 59,60 + 38,06X - 11,50X^2 + 0,56Y - 0,003Y^2 - 0,18XY \text{ (Equação 15)}$$

Juntamente, com a superfície de resposta do modelo gerado para prever o rendimento da reação, também foi obtido um gráfico de Pareto apontando as principais variáveis da região avaliada no processo. O gráfico de Pareto da CCD da transesterificação do OPMT se encontra na Figura 28.

**Figura 28:** Gráfico de Pareto da transesterificação do OPMT.



Analizando a superfície de resposta assim como o gráfico de Pareto, pode-se observar que dentro da região avaliada a razão molar e o tempo não apresentam significância para o modelo, sendo que o principal fator é a % KOH empregada, portanto, não é possível determinar um ponto máximo para o modelo. Apesar das variáveis quadráticas TR e RM apresentarem efeitos negativos indicando uma região de máximo, os mesmos não são significativos, contudo, pode-se afirmar que nessa região se obtém uma região satisfatória com rendimento de 97,5%, nas seguintes condições: RM de 10,0:1, TR de 49,8 minutos e % KOH de 1,26%. Entretanto, com o intuito de reduzir os custos do processo pode-se utilizar condições diferenciadas para a RM e o TR visto que os mesmos não são significativos para o processo.

Portanto, obtiveram-se assim as melhores condições para se produzir biodiesel a partir do óleo de Pinhão Manso Bruto, que através da otimização da catálise two-step foi possível obter um rendimento de 97,5% em massa.

### 5.5. Síntese e caracterização do PSE sulfonado

O catalisador foi preparado e após a síntese o PSES obtido se apresentava como na Figura 29.

**Figura 29:** Poliestireno expandido (PSE) antes e após sulfonação (PSES).



Fonte: o autor

Nas diferentes tentativas de sulfonação do catalisador, a que melhor se enquadrou foram nas condições empregadas, pois o uso de um tempo maior o polímero se tornava uma massa pastosa que solubilizava no processo de lavagem posterior a síntese. Por se tratar de um processo muito agressivo ao polímero, muitas vezes é observado que a matriz polimérica sofre danos quando está sobre a ação do ácido sulfúrico concentrado (SOLDI, 2006).

A análise de grupos ácidos presentes no catalisador é fundamental, pois este será o sítio catalítico da reação, portanto, quanto maior o resultado, maior será a atividade do catalisador. A determinação foi realizada conforme a metodologia descrita no ítem 4.3.3, resultando na concentração de 0,43 ( $\pm 0,03$ ) mmols de grupos ácidos/g de polímero seco, o que corresponde a um grau de sulfonação de 7,9%. Apesar da baixa quantidade de grupos ácidos, o valor condiz com o esperado na literatura (SOLDI, 2006),

Com o objetivo de afirmar a presença de enxofre no catalisador confirmando os indícios da formação de grupos sulfônicos, determinou-se também a composição do catalisador através de análise elementar obtendo o resultado apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11:** Análise elementar do PSES

Amostra	% C	% H	% N	% S
PSE (Obtido)	91,28	7,86	0,69	1,26
PSES (Obtido)	86,99	7,80	0,62	1,94
PSES 7,9% (Teórico)	89,14	7,43	0	1,37

O cálculo do PSES teórico foi realizado calculando qual seria a composição teórica do PSES 100%, em seguida, determinaram-se qual deveria ser a composição de

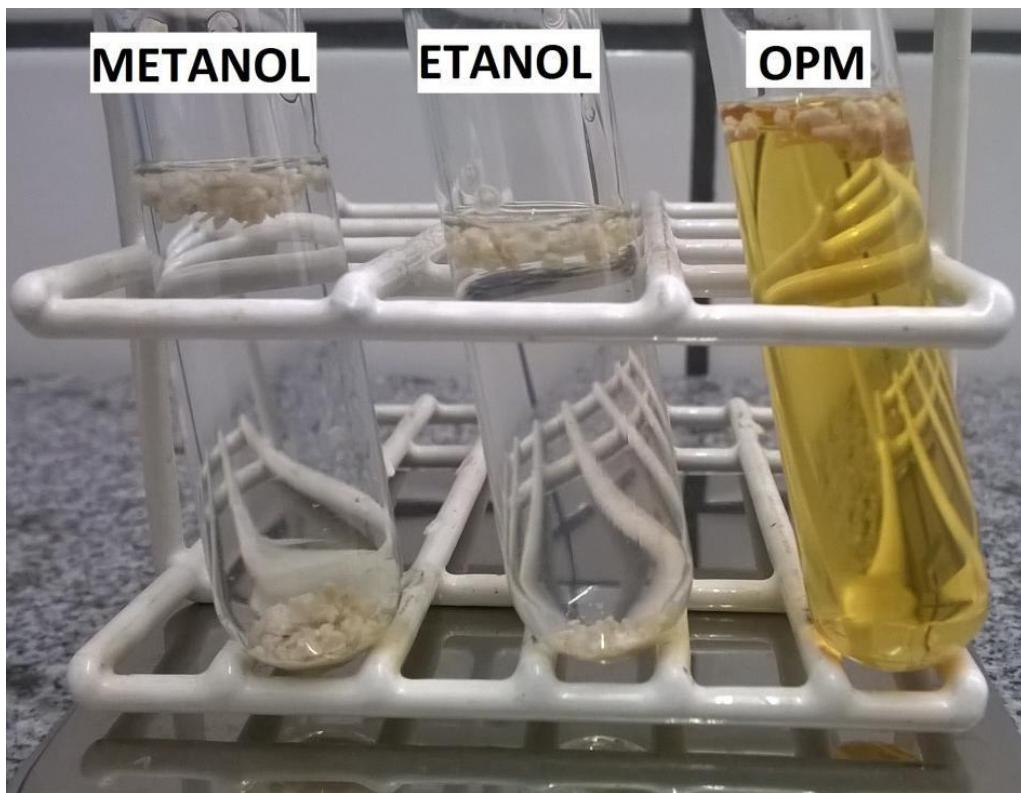
uma mistura com 92,1% de PSE e 7,9% de PSES, sendo calculada através de uma relação percentual dos componentes da mistura.

Os resultados mostram a presença de enxofre na estrutura do polímero e o seu aumento após o processo de sulfonação. Apesar da grande probabilidade, não é possível afirmar que todos os grupos ácidos presentes no catalisador são grupos sulfônicos, uma vez que a matéria prima utilizada é um resíduo cujo processo de obtenção não garante a pureza do material possibilitando reações paralelas na presença de ácido sulfúrico.

A análise nos garante que houve um acréscimo no teor de enxofre comprovando que há enxofre na estrutura, além disso, não há garantias que o enxofre presente antes da reação permaneceu na estrutura polimérica.

Além disso, foi observado experimentalmente que a hidrofilicidade do catalisador aumenta conforme o grau de substituição do catalisador, o que não é interessante para a reação de esterificação. Logo, é necessária a realização de um teste de solubilidade dos catalisadores para garantir que os mesmos não vão solubilizar no meio reacional. O seguinte teste é demonstrado na Figura 30.

**Figura 30:** Teste de solubilidade do PSES

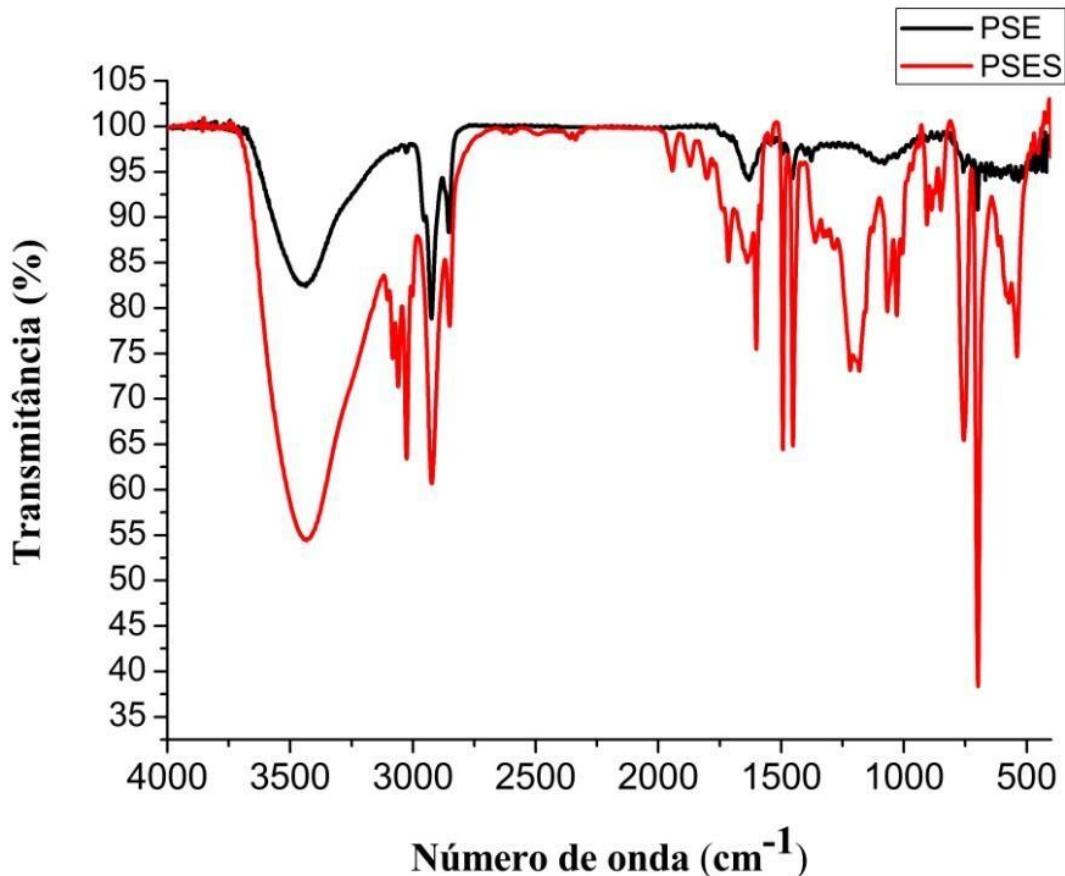


Fonte: o autor

Como pode ser observado na Figura 30 o PSES não solubilizou aparentemente, em nenhum dos solventes, logo o mesmo não deve solubilizar nas amostras durante o processo reacional. A escolha desse catalisador e da metodologia empregada foi feita na tentativa que o mesmo não se solubilize durante as reações com OPM, além disso, para garantir que não houve perda do catalisador será determinado o percentual em massa de recuperação do catalisador após o processo.

A caracterização do material foi feita através de uma análise de FT-MIR comparando o PSE antes e após a reação, conforme a Figura 31.

**Figura 31:** Espectros de FT-MIR do PSE e PSE sulfonado



Fonte: o autor

Segundo a literatura (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), grupos sulfônicos devem apresentar deformação axial entre  $1342\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  e em  $1150\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$ , ou caso estejam na forma hidratada apresentam bandas largas na região de  $1120\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$  referente a sais de hidrônio sulfonatos ou na forma de sulfatos orgânicos. Também apresentam picos na região de  $1380\text{-}1415\text{ cm}^{-1}$  ou de  $1185\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . Outras bandas

associadas ao estiramento OH dos grupos sulfônicos estão em 3051 a 3074cm<sup>-1</sup>, também pode-se observar algumas deformações do S-O em 541 e 620 cm<sup>-1</sup> (OLIVEIRA, 2013).

A presença das bandas referentes aos grupos sulfônicos mostra que o produto foi sulfonado, apresentando bandas S=O e S-O e sugere a presença dos grupos sulfônicos que serão os sítios catalíticos a promover a esterificação do OPM.

### 5.6. Síntese e caracterização do PVC sulfonado.

Depois de preparado, o catalisador apresentou granulometria de raspas finas como pode ser observado na Figura 32

**Figura 32:** PVC (esquerda) e PVCS (direita) sintetizado



Fonte: o autor

Para determinar a quantidade de grupos ácidos disponíveis, foram realizadas as análises para determinação da quantidade de substituintes no PVCS, resultando na concentração de 0,32 ( $\pm 0,02$ ) mmols de grupos ácidos/g de polímero seco. Considerando que todos os grupos ácidos sejam provenientes da sulfonação do PVC, indica que o polímero apresentou um grau de substituição de 4%.

Determinou-se também a composição do catalisador através de análise elementar obtendo o resultado apresentado na Tabela 12.

**Tabela 12:** Análise elementar do PVCS

Amostra	% C	% H	%N	%S
PVC (Obtido)	34,28	4,66	0,31	1,95
PVCS (Obtido)	21,27	3,13	0,11	3,23
PVCS 4,0% (Teórico)	37,49	4,71	0	0,80

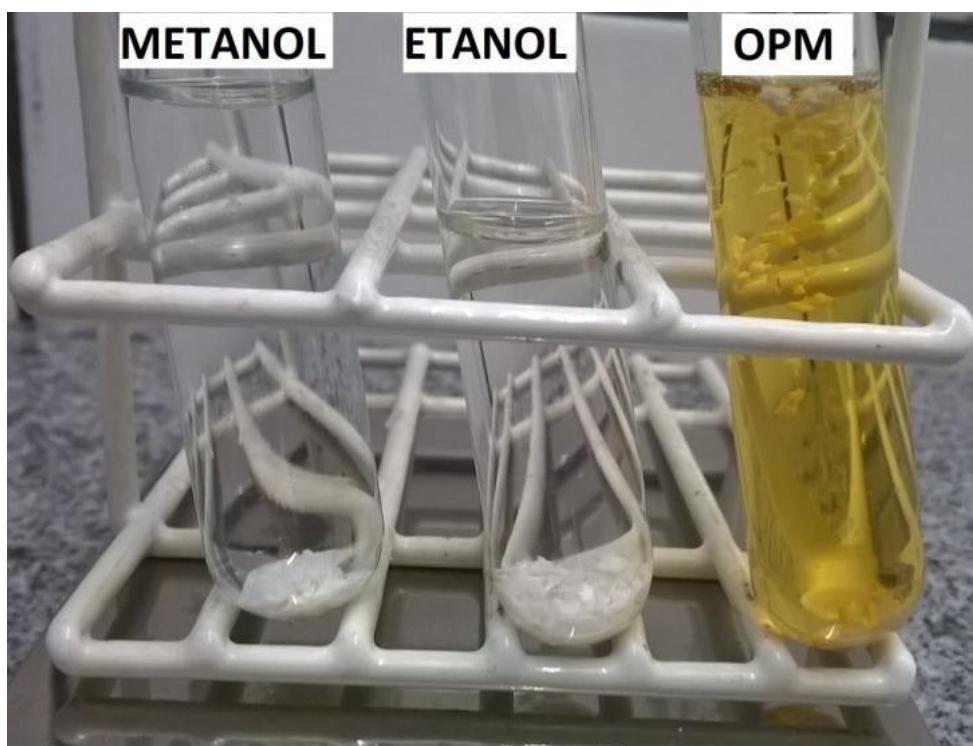
Assim como no PSES o cálculo do PVCS teórico foi realizado através da composição teórica do PVCS 100%, em seguida, determinou-se qual é a composição de uma mistura com 96% de PVC e 4,0% de PVCS, sendo calculada através de uma relação percentual dos componentes da mistura.

Comparando a variação do teor de enxofre sofrida pelo PVC após a sulfonação, com o valor teórico, nota-se que há mais enxofre na estrutura polimérica que os 0,32 mmol de grupos ácidos prevêem obtendo um teor excedente de enxofre, o que significa que pode ter ocorrido reações cruzadas dentro da cadeia polimérica na qual o enxofre interage com 2 pontos do polímero e após a reação, permanece sem hidrogênios ácidos não sendo detectado através da análise de grupos ácidos (DOS SANTOS, 2009).

Através da análise elementar foi confirmada a presença de enxofre e a presença de grupos ácidos formados no preparo do PVCS. Devido à quantidade de grupos ácidos no PVCS ser mais baixo que no PSES, espera-se que a eficiência do PVCS seja menor, uma vez que a quantidade dos sítios catalíticos é proporcional a quantidade de grupos ácidos de cada catalisador.

O teste de solubilidade para observar se o catalisador poderá solubilizar ao ser adicionado na reação de esterificação foi bem sucedido não apresentando solubilidade em nenhum dos solventes aplicados conforme a Figura 33.

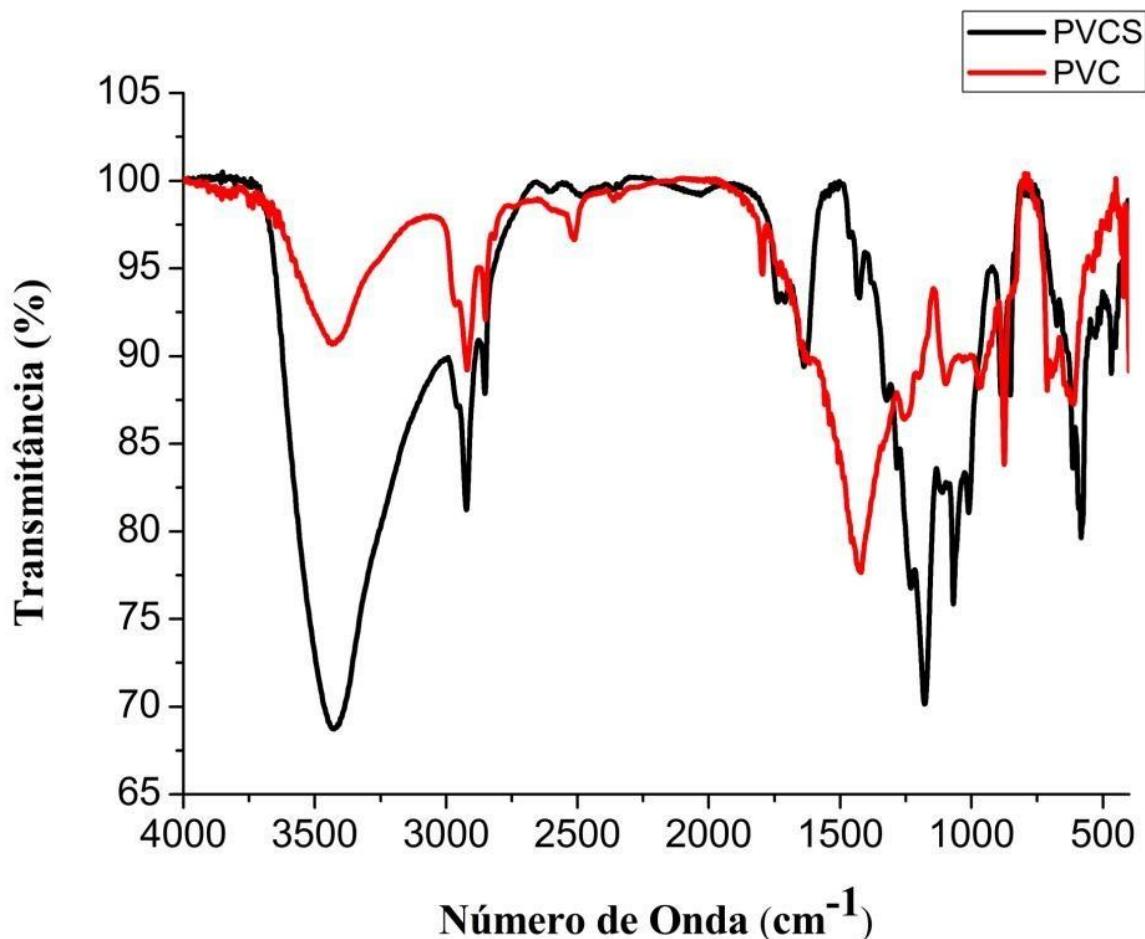
**Figura 33:** Teste de solubilidade do PVCS



Fonte: o autor

A análise de FT-MIR também se mostra muito interessante, pois através dela pode-se verificar as modificações ocorridas na superfície do catalisador como pode ser observado na comparação entre o PVC e o PVCS da Figura 34.

**Figura 34:** Espectro FT-MIR do PVC sulfonado



Fonte: o autor

Na comparação dos espectros das amostras do PVC antes e após a sulfonação, observa-se que diferenças, principalmente, nas regiões que vão de 1000-1150  $\text{cm}^{-1}$  e na região de 1300-1450  $\text{cm}^{-1}$  que são bandas características de deformação axial de grupos sulfônicos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Também é possível observar algumas deformações do  $\text{SO}_3$  em 541 e 620  $\text{cm}^{-1}$  (OLIVEIRA, 2013).

### 5.7. Esterificação do OPMB na presença de catalisadores heterogêneos

Com o intuito de promover a esterificação do óleo durante o processo de extração, foi realizado um último teste de extração, empregando etanol como solvente na presença de catalisador ( $H_2SO_4$ , PSES e PVCS). A massa utilizada dos catalisadores em cada teste foi baseada na estimativa de extração com etanol. Os resultados estão descritos na Tabela 13.

**Tabela 13:** Extração de OPM com etanol na presença de catalisadores.

Método	Solvente	Rendimento (%)	Acidez (mg KOH/g)	% E
Soxhlet	Etanol	38,15 ( $\pm 0,92$ )	25,93 ( $\pm 0,34$ )	-
Soxhlet	Etanol + 10% PSES	39,70 ( $\pm 0,80$ )	1,65 ( $\pm 0,16$ )	93,64%
Soxhlet	Etanol +10% PVCS	39,50 ( $\pm 0,71$ )	1,75 ( $\pm 0,12$ )	93,25%
Soxhlet	Etanol + 0,5% $H_2SO_4$	39,01 ( $\pm 0,31$ )	0,52 ( $\pm 0,05$ )	98,00%

A extração na presença dos catalisadores (PSES, PVCS e  $H_2SO_4$ ) promoveu a esterificação dos óleos diminuindo o IA significativamente, tendo o melhor resultado ocorrido na presença de  $H_2SO_4$ . A realização da extração do óleo de Pinhão Manso em conjunto com a esterificação dos AGL, obteve um óleo com acidez de 0,52 mg de KOH/g de amostra o que permite que o óleo seja transesterificado logo após a extração.

O PSES e PVCS também apresentaram rendimentos satisfatórios chegando a resultados superiores a 93% de esterificação.

Outra observação foi que, todos mantiveram um mesmo rendimento apresentando variações pouco significativas em relação à massa de óleo obtida. Um pequeno aumento do rendimento em relação ao experimento sem catalisador pode ser explicado devido à massa molar do AGL presente no óleo ser menor que a do éster etílico de ácido graxo explicando a pequena diferença apresentada na Tabela 13.

Em seguida, empregou-se os catalisadores heterogêneos nas condições otimizadas de esterificação do OPMB, que foram: 173 minutos de reação, Razão molar (álcool:óleo) 11,4:1, temperatura de 57,3 °C, 400 rpm e 0,5% do catalisador. Os resultados do emprego da catálise heterogênea na esterificação do OPMB estão descritos na Tabela 14.

**Tabela 14:** Esterificação do OPMB empregando catalisadores heterogêneos.

Catalisador	Álcool	% catalisador	Temperatura (°C)	Acidez (mg KOH/g)	% E *
PSES	Metanol	1	57,3	26,32 ( $\pm 0,16$ )	10,87
PSES	Metanol	5	57,3	10,15 ( $\pm 0,11$ )	65,63
PSES	Metanol	10	57,3	1,97 ( $\pm 0,05$ )	93,33
PSES	Etanol	1	57,3	27,45 ( $\pm 0,10$ )	7,04
PSES	Etanol	5	57,3	12,97 ( $\pm 0,09$ )	56,08
PSES	Etanol	10	57,3	9,50 ( $\pm 0,07$ )	67,83
PSES	Etanol	1	70,0	24,09 ( $\pm 0,18$ )	18,39
PSES	Etanol	5	70,0	11,23 ( $\pm 0,10$ )	61,97
PSES	Etanol	10	70,0	4,54 ( $\pm 0,07$ )	84,63
PVCS	Metanol	1	57,3	26,32 ( $\pm 0,19$ )	10,86
PVCS	Metanol	5	57,3	8,27 ( $\pm 0,11$ )	72,01
PVCS	Metanol	10	57,3	2,46 ( $\pm 0,08$ )	91,65
PVCS	Etanol	1	57,3	28,16 ( $\pm 0,17$ )	4,65
PVCS	Etanol	5	57,3	14,80 ( $\pm 0,10$ )	49,87
PVCS	Etanol	10	57,3	10,72 ( $\pm 0,09$ )	63,70
PVCS	Etanol	1	70,0	26,25 ( $\pm 0,15$ )	11,11
PVCS	Etanol	5	70,0	13,45 ( $\pm 0,12$ )	54,45
PVCS	Etanol	10	70,0	6,29 ( $\pm 0,07$ )	78,69

\*cálculo baseado na acidez do OPMB.

As variáveis avaliadas foram escolhidas com o objetivo de empregar a menor quantidade de catalisador e busca por introduzir o etanol na esterificação do óleo.

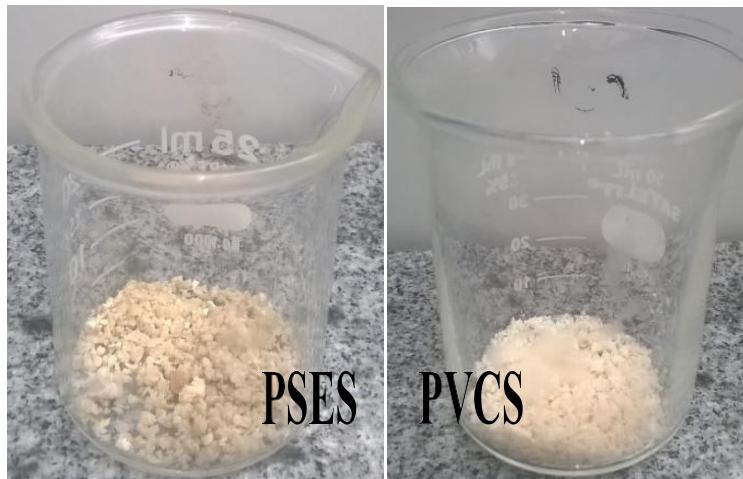
Em todas as reações observou-se que o uso de apenas 1% de catalisador resultou em baixa % E devido a pequena quantidade de sítios ácidos que são os principais responsáveis pela reação.

Na comparação das reações, a quantidade de grupos ácidos nos catalisadores determina o potencial de esterificação do OPMB do catalisador, ou seja, como o PVCS contém 0,32 mmol de grupos ácidos/g, enquanto a do PSES possui de 0,43 mmol de grupos ácidos/g, portanto, espera-se uma % E do PVCS inferior à do PSES. Apesar dessa diferença a reação empregando metanol e 10% de catalisador à 57,3 °C foram as melhores condições encontradas para ambos catalisadores, sendo o rendimento do PSES levemente superior ao do PVCS.

No emprego dos diferentes álcoois, nota-se que o etanol também foi bastante eficiente atingindo 84,63% com o PSES e 78,69% com o PVCS, ocorrendo uma variação significativa com o aumento da temperatura de 57,3 °C para 70,0 °C, indicando que em condições otimizadas para o etanol, provavelmente se obtenha um óleo tratado com I.A. inferior a 0,5% como obtido no tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Após a filtração da mistura reacional o catalisador foi obtido e removido e lavado com etanol a fim de remover o óleo aderido em sua superfície, obtendo assim o catalisador novamente como pode ser observado o catalisador recuperado na Figura 35.

**Figura 35:** PSES e PVCS recuperados após a esterificação do OPMB.



Fonte: o autor

Portanto, o emprego dos catalisadores heterogêneos se mostraram eficientes na esterificação do OPMB e obteve-se um percentual de recuperação em massa dos catalisadores de 96% para o PSES e 98% para o PVCS. Confirmando o resultado do teste de solubilidade, no qual não se observou solubilização dos catalisadores. Portanto, os resultados obtidos foram satisfatórios nas condições previamente otimizadas e promissores para a utilização do etanol.

### 5.8. Caracterização físico-química dos biodiesel produzidos.

As características físico-químicas dos materiais utilizados durante todo o trabalho é de fundamental importância, sendo que a avaliação desses parâmetros serve de base para concluir quais as modificações ocorridas no decorrer das etapas otimizadas para a obtenção do biodiesel.

Primeiramente, é necessário avaliar como encontra-se o óleo na sua condição bruta e quais alterações podem ter ocorrido na etapa de esterificação do OPMB, sendo as características do OPMB e OPMT descritas na Tabela 15.

**Tabela 15:** Caracterização fisico-químicas do OPMB e OPMT.

Propriedades	Unidades	OPMB	OPMT
Densidade a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	914,8 (±0,5)	907,0 (±0,4)
Índice de acidez	mg KOH/g	29,53 (±0,20)	0,49 (±0,01)
Índice de peróxido	meq/kg	1,20 (±0,02)	1,56 (±0,10)
Índice de refração a 20 °C		1,4694 (±0,0001)	1,4664 (±0,0001)
Índice de saponificação	mg KOH/g	196,90 (±0,97)	196,10 (±0,24)
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	35,75 (±0,08)	22,94 (±0,03)
Estabilidade à oxidação	h	23,08 (±0,12)	12,51 (±0,15)

Dentre as propriedades físico-químicas avaliadas, observou-se diferença significativa no índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade cinemática e estabilidade à oxidação. Conforme o objetivo do tratamento do óleo, o IA foi a principal alteração observada durante o estudo.

A viscosidade cinemática também sofre a influência do tratamento, uma vez que, a conversão do AGL em ésteres metílicos, envolve uma mudança dos grupos OH por grupos O-CH<sub>3</sub>, o que diminuiu significativamente a viscosidade.

Por fim, o índice de peróxido e a estabilidade à oxidação, normalmente possuem uma relação inversa, sendo que, quanto maior o índice de peróxido, menor a estabilidade à oxidação, uma vez que, a presença de peróxidos aumenta o processo de rancidez do óleo. Nas amostras observou-se um pequeno aumento no índice de peróxido e uma queda significativa na estabilidade após o tratamento da acidez. Essa variação também pode estar relacionada ao tratamento químico realizado que, normalmente, remove também os antioxidantes naturais presentes no OPMB que podem ficar retidos na fase alcoólica separada após a reação de esterificação ou no processo de refino após o tratamento.

Após otimizadas a esterificação e a transesterificação do óleo de Pinhão Manso, o Biodiesel Metílico (BMPM) e Etílico (BEPM) de Pinhão Manso foram produzidos e caracterizados nas mesmas condições otimizadas. As características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico também foram determinadas e estão descritas na Tabela 16.

**Tabela 16:** Caracterização fisico-química do BMPM e BEPM.

Propriedade	Unidade	BMPM	BEPM	ANP*
Densidade a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	877,1 (±0,1)	877,1 (±0,1)	850-900
Índice de acidez	mg KOH/g	0,21 (±0,03)	0,15 (±0,02)	<0,50
Índice de peróxido	meq/kg	1,15 (±0,03)	1,22 (±0,03)	-
Índice de refração a 20 °C		1,4510 (±0,0001)	1,4525 (±0,0001)	-
Teor de Éster	% (m/m)	98,4 (±0,5)	-	>96,5
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	4,63 (±0,01)	4,96 (±0,01)	3,0-6,0
Estabilidade à oxidação	h	11,36 (±0,37)	11,35 (±0,54)	>8,0

Por meio das análises da Tabela 16 observa-se que as amostras produzidas apresentaram ótimas propriedades físico-químicas se enquadrando nas especificações da ANP. A diferença química entre os biodiesel produzidos está apenas no tamanho da cadeia do éster etílico que apresenta 1 carbono a mais em relação aos ésteres metílicos, essa pequena diferença deve causar efeito significativo apenas na viscosidade cinemática do combustível, como observado na tabela.

Após a avaliação dos catalisadores heterogêneos utilizaram-se as melhores condições de esterificação encontradas com o PSES e o PVCS. A partir do óleo tratado com esses catalisadores produziram-se as amostras de biodiesel provenientes do tratamento com os materiais recebendo o nome de Biodiesel catalisado por PSES (BPSES) e biodiesel catalisado por PVCS (BPVCS), respectivamente. As amostras foram caracterizadas e apresentaram os resultados presentes na Tabela 17.

**Tabela 17:** Caracterização fisico-química do BPSES e BPVCS.

Propriedade	Unidade	BPSES	BPVCS	ANP*
Densidade a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	883,8 (±0,1)	885,2 (±0,1)	850-900
Índice de acidez	mg KOH/g	0,31 (±0,03)	0,35 (±0,04)	<0,50
Índice de peróxido	meq/kg	1,95 (±0,03)	2,11 (±0,05)	-
Índice de refração a 20 °C		1,4522 (±0,0001)	1,4520 (±0,0001)	-
Teor de Éster	% (m/m)	96,8 (±0,4)	96,5 (±0,5)	>96,5
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	4,70 (±0,01)	4,72 (±0,01)	3,0-6,0
Estabilidade à oxidação	h	5,28 (±0,10)	4,74 (±0,08)	>8,0

Analizando os resultados na Tabela 17, nota-se que as propriedades das amostras foram boas, mas o teor de ésteres e a estabilidade à oxidação não apresentaram uma qualidade aceitável perante a ANP. Na análise do teor de ésteres, o desvio padrão das amostras afirma que o BPSES tem de 96,4 a 97,2% de ésteres, assim como o BPVCS possui de 96,0 a 97,0 %, possibilitando que o biodiesel esteja inadequado para ao comercialização segundo a ANP. Enquanto que a estabilidade à oxidação não atinge a especificação de 8,0 horas, logo, seria necessário adicionar antioxidantes, o que é comum na indústria de biodiesel, para que os biodiesel se enquadrem na especificação avaliada.

Além disso, o índice de acidez das amostras ficou próximo ao limite da especificação, que nos leva a crer que o biodiesel produzido a partir dos catalisadores apresentou alguma limitação, provavelmente, referente ao processo de esterificação que apesar de reduzir a acidez para 1,97 mg de KOH/g com o PSES e 2,46 mg de KOH/g com o PVCS, as mesmas ainda são consideradas elevadas para se produzir biodiesel podendo influenciar na qualidade da transesterificação.

Outra observação experimental foi que as amostras de biodiesel preparadas através dos catalisadores heterogêneos apresentaram uma nítida formação de sabão durante o processo de refino, o que se deve ao fato do óleo apresentar uma acidez não ideal para essa reação. Portanto, nota-se uma influência na qualidade do biodiesel produzido a partir desse óleo, principalmente, na estabilidade à oxidação, o que pode ser corrigido com a adição de antioxidantes.

Portanto, pode-se concluir que o melhor biodiesel produzido foi o BMPM, baseado no melhor rendimento da reação durante as etapas de otimização e nas suas propriedades físico-químicas.

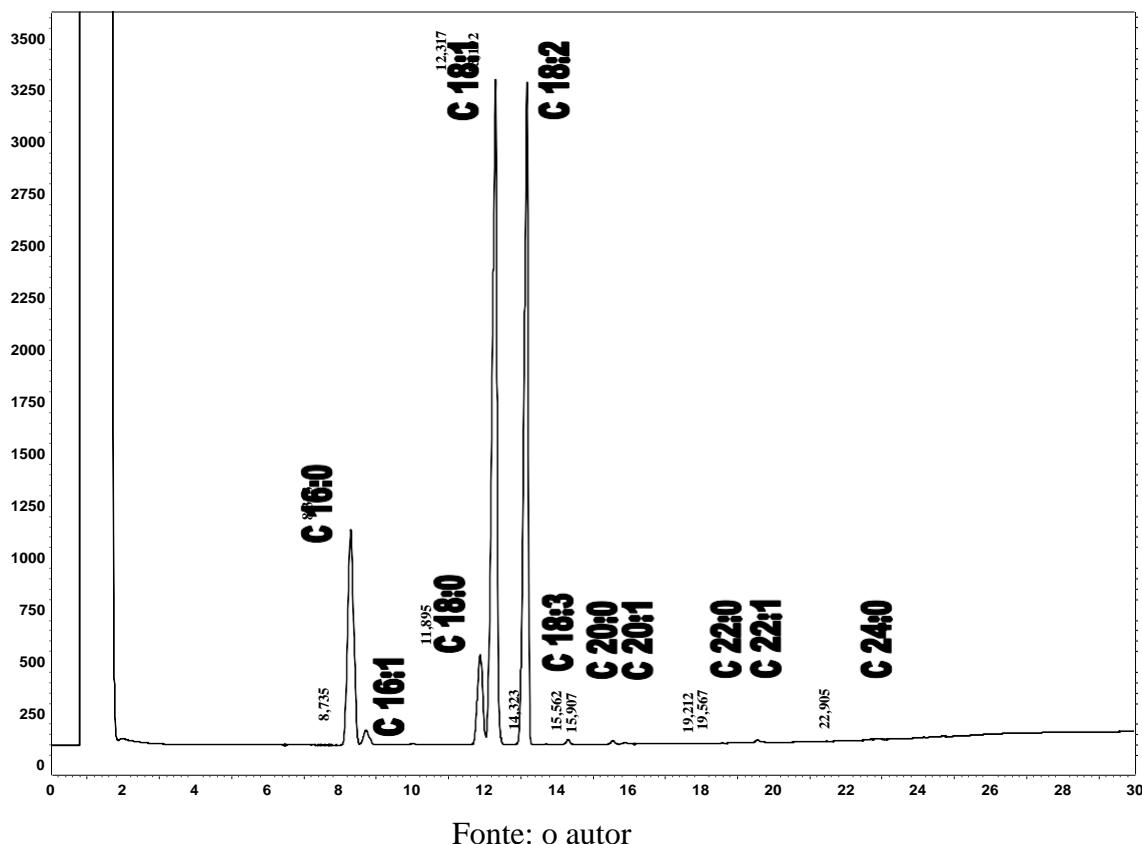
Obtido o melhor biodiesel o mesmo foi escolhido para determinar a composição média dos ésteres metílicos presentes no mesmo como pode ser observado na Tabela 18.

**Tabela 18:** Composição de ésteres metílicos do BMPM

Éster metílico	C 16:0	C 16:1	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3	C 20:0	Outros
Percentual médio	16,23	1,06	6,11	40,56	35,30	0,22	0,17	0,36
(% massa)	(±0,06)	(±0,07)	(±0,04)	(±0,05)	(±0,04)	(±0,05)	(±0,04)	(±0,06)

A análise de composição foi realizada baseada nas mesmas análises cromatográficas que determinaram o teor de éster das amostras. Um exemplo do cromatograma obtido segue na Figura 36.

**Figura 36:** Cromatograma de determinação de Teor de ésteres do BMPM.

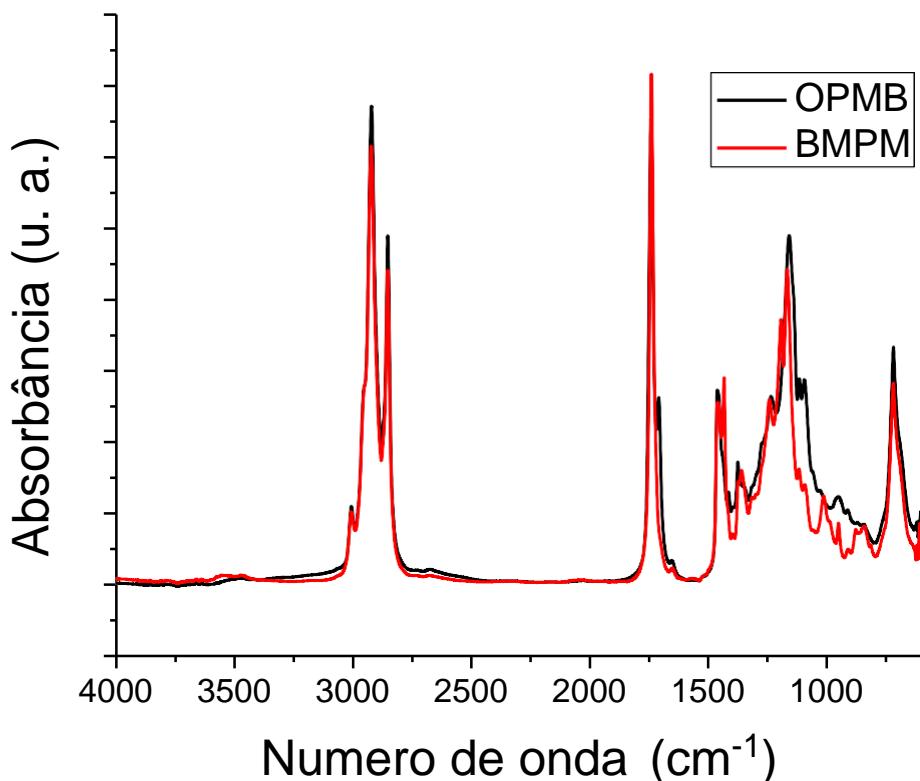


Fonte: o autor

A análise cromatográfica comprova a presença do palmitato de metila que é um dos ácidos graxos comumente presente em percentual elevado no biodiesel de Pinhão Mando, o que não é comum em outras oleaginosas como: soja, girassol, canola e algodão.

Os espectros de infravermelho das amostras do OPMB e BMPM tiveram como objetivo de mostrar que apesar das diferenças físico-químicas das amostras de óleo e biodiesel, há uma grande semelhança química, como pode ser observado na Figura 37.

**Figura 37:** Comparação dos espectros FT-MIR das amostras OPMB e BMPM.



Fonte: o autor

Ao se comparar uma amostra de OPM bruto com o BPM, nota-se uma diferença significativa no espectro apenas na região de 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ , que é característica da deformação axial de ligação C-O. A modificação que ocorre nas moléculas de triglicerídeos ao serem convertidas em ésteres alquílicos promove uma modificação na intensidade das ligações C-O, uma vez que modificam os substituintes vizinhos à ligação C-O.

Apesar da diferença pouco significativa a mesma também pode ser utilizada para determinar comparação entre o biodiesel e o óleo, contudo, faz-se necessário a utilização de técnicas mais complexas e de mais precisão como a calibração multivariada.

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que durante a extração de óleo do Pinhão Manso empregando diferentes metodologias foi obtido um óleo ácido através da extração com Etanol, sendo que este solvente se mostrou o mais propício para o processo. Além disso, foi realizada a esterificação do OPMB durante a extração por meio da adição de  $H_2SO_4$  obtendo um óleo bruto com acidez de 0,52 mg de KOH/g. Esse experimento se mostrou muito importante, pois comprova que é possível obter um óleo de baixa acidez empregando diferentes catalisadores ( $H_2SO_4$ , PSES e PVCS) empregando etanol como solvente.

A composição da torta resídual da extração por solvente se mostrou uma boa fonte de  $\alpha$ -celulose, hemicelulose e lignina, podendo ser utilizada na produção de derivados de celulose e lignina, assim como combustíveis alternativos (bioóleo e carvão) e até como ração animal. Através do conhecimento dos resíduos de um processo é possível criar alternativas para o seu aproveitamento, além disso, os resíduos de processos industriais são excelentes fontes de materiais alternativos para produção de novos materiais.

Empregado planejamento fatorial fracionado e CCD para avaliar as condições reacionais da catálise two-step do OPMB, os melhores resultados da esterificação (1<sup>a</sup> etapa) com uma % de esterificação de 98,3%, empregando as seguintes condições: VR de 400 rpm, 0,5% de  $H_2SO_4$  (m/m), TP de 57,3 °C, metanol, RM (álcool:óleo) de 11,4:1 e TR de 173 minutos no OPMB com acidez de 0,49 mg de KOH/g, sendo esta condição determinada como um ponto de máximo na superfície de resposta obtida. Através das mesmas ferramentas também se determinou uma região satisfatória na transesterificação (2<sup>a</sup> etapa) do OPMT produzindo um biodiesel com 97,5% de rendimento, nas seguintes condições: metanol como TA, TP de 35,0 °C, RM de 10,0:1, TR de 49,8 minutos e % KOH de 1,26%. Através desses resultados é possível produzir BMPM de modo a obter elevado rendimento em massa, com todas as variáveis avaliadas otimizadas.

A produção e caracterização dos catalisadores heterogêneos a partir de matrizes alternativas como o PSE e o PVC residual apresentaram resultados satisfatórios, comprovando a obtenção do PSES e do PVCS através das análises de FT-MIR, teor de grupos ácidos e análise elementar. Através dessas análises determinou-se a presença de enxofre na composição do PSES e PVCS e que os mesmos apresentam 0,43 mmols e 0,32 mmols de grupos ácidos/g, respectivamente.

Aplicando os catalisadores heterogêneos obtidos (PSES e PVCS) na esterificação do OPMB, observou-se que nas condições otimizadas, os catalisadores apresentaram uma % E de 93,33% para o PSES e 91,45% para o PVCS, e que ao realizar a mesma reação com etanol, também obtiveram resultados satisfatórios na temperatura de 70,0 °C com 84,63% e 78,69%, respectivamente. Os resultados encontrados a partir da síntese dos catalisadores (PSES e PVCS) e da sua utilização na esterificação do OPMB, somente reafirmam a eficiência da catálise heterogênea, comprovando que o uso de catalisadores proveniente de materiais recicláveis também podem ser tão eficientes quanto o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com a vantagem de separar facilmente do meio reacional.

Ao final do trabalho foram obtidos 4 amostras de biodiesel, sendo 2 obtidas a partir do OPMT, sendo uma amostra de biodiesel metílico (BMPM) e outra de biodiesel etílico (BEPM). As outras 2 amostras foram obtidas a partir do OPMB que foi tratado com os catalisadores heterogêneos (PSES e PVCS), em seguida, sendo transesterificadas nas condições otimizadas com metanol obtendo o BPSES e o BPVCS. As propriedades fisico-químicas dessas amostras de biodiesel foram determinadas e foi comprovada a sua qualidade frente às especificações da ANP, com a ressalva da estabilidade à oxidação das amostras BPSES e BPVCS.

Complementando as caracterizações do BMPM, foi apresentado o perfil cromatográfico do biodiesel produzido assim como a composição média dos ésteres metílicos presentes no mesmo.

Concluindo o trabalho, pode-se afirmar que o uso da catálise two-step na produção de biodiesel etílico e metílico de Pinhão Manso se mostrou um método muito eficaz obtendo biodiesel de qualidade perante às especificações da ANP. Além disso, mostrou a possibilidade de utilização de diferentes métodos para a redução da acidez, como o uso de catalisadores heterogêneos e a realização da extração em conjunto com a esterificação. Baseado nos resultados descritos, pode-se reafirmar o enorme potencial do cultivo de Pinhão Manso para a utilização na produção de biodiesel.

## 7. REFERÊNCIAS

ABIOVE – Associação Brasileira de Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatística Mensal do complexo Soja - Dezembro de 2014**, 2015. Disponível em:

<<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>

Acesso em: 08 nov. 2015

ADEWALE, P.; DUMONT, M.J.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574-588, 2015.

ADOLF, W.; OPFERKUCH, H. J.; HECKER, E. Irritant phorbol derivatives from four *Jatropha species*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 1, p. 129-132, 1984.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Mensal do Biodiesel. Setembro 2015**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=77871>> Acessado em 08 nov 2015.

ANTCZAK, M. S.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, v. 34, n. 5, p. 1185-1194, 2009.

A TO , G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAM R , A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 2, p. 111-114, 2002.

ARAÚJO, F. D. D. S.; ARAÚJO, I. C.; COSTA, I. C. G.; DE MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H.; ARAÚJO, E. C. E. Study of degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel of *Jatropha curcas L.* oil from three different Brazilian states. **Renewable Energy**, v.71, p. 495-501, 2014.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164-1173, 2015.

ÁVILA, R. N. D. A.; SODRÉ, J. R. Physical-chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 54-57, 2012.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 4, p. 363-378, 2005.

BARROS NETO, B. D.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

BARROS NETO, B. D.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BATISTA, A. C. F.; RODRIGUES, H. S.; PEREIRA, N. R.; HERNANDEZ-TERRONES, M. G.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F. Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. ,n. ,p. 13-16, 2012.

BECKER, K.; MAKKAR, H. P. S. *Jatropha curcas*: A potential source for tomorrow's oil and biodiesel. **Lipid technology**, v. 20, n. 5, p. 104-107, 2008.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas L.* seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1716-1721, 2008.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York/London/Sydney: Interscience Publishers, 1967.

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRÍGUEZ, R.; PESO, G. L. D.; SANTOS, C. Synthesis of fatty acids methyl esters (FAMEs) from *Nannochloropsis gaditana* microalga using heterogeneous acid catalysts. **Biochemical Engineering Journal**, v. 97, p. 119-124, 2015.

CHAROENCHAITRAKOO, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 112-118, 2011.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n.11, p. 1491-1496, 2009.

CHAVANNE, C. G. **Procédé de transformation d'Huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants**. In **M. d. a. econômicos**. Patente nº. 422877: 12. Bélgica. 1937.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: guaratuba, litoral paranaense**. 2006. 82 f. Dissertação (mestrado) - Instituto de Engenharia do Paraná, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Curitiba, PR, 2006.

CLAYDEN, J. G., N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. New York: Oxford University press, 2001.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CRUZ, M. R. **Extração de óleo da torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) com etanol para a remoção de ésteres de forbol**. 2012. 57 f. Dissertação (mestrado) – Pós-

Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2012.

DA SILVA, T. A. R.; BORGES NETO, W. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista virtual de química**, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-798, 2009.

DAUD, N. M.; SHEIKH ABDULLAH, S. R.; ABU HASAN, H.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487-508, 2015.

DE ALMEIDA, V. F.; GARCÍA-MORENO, P. J.; GUADIX, A.; GUADIX, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 152-160, 2015.

DE LIMA, A. P.; DE LIMA, A. L.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Application of Factorial Design and Response Surface Methods to Optimize Ethyl Biodiesel Production from Corn Oil. **Revista virtual de química**, v. 5, n. 5, p. 817-827, 2013.

DONG, T.; WANG, J.; MIAO, C.; ZHENG, Y.; CHEN, S. Two-step in situ biodiesel production from microalgae with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 8-15, 2013.

DOS SANTOS, H. M. D. A. M. M. **Reciclagem do PVC : aplicação do PVC parcialmente desiclorado para a produção de um trocador iônico.** 2009. 67 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG. 2009.

EDRISI, S. A.; DUBEY, R. K.; TRIPATHI, V.; BAKSHI, M.; SRIVASTAVA, P.; JAMIL, S.; SINGH, H. B.; SINGH, N.; ABHILASH, P. C. *Jatropha curcas L.*: A crucified plant waiting for resurgence. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 855-862, 2015.

FERNANDES, D. M.; SOUSA, R. M. F.; DE OLIVEIRA, A.; MORAIS, S. A. L.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. *Moringa oleifera*: A potential source for production of biodiesel and antioxidant additives. **Fuel**, v. 146, p. 75-80, 2015.

FERNÁNDEZ, C. M.; FIORI, L.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á.; RODRÍGUEZ, J. F. Supercritical extraction and fractionation of *Jatropha curcas L.* oil for biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 97, p. 100-106, 2015.

FERREIRA, W. J.; BATISTA, G. T.; CASTRO, C. M.; DEVIDE, A. C. P. Biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) em países emergentes: alternativa para o desenvolvimento regional. **Revista Brasileira de Gestão e desenvolvimento Regional**, v. 9, n. 1, p. 3-16, 2012.

FLAUZINO NETO; W. P. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz.** 2012, 92 f. Dissertação

(mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

FRAILE, J. M.; GARCÍA-BORDEJÉ, E.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. Catalytic performance and deactivation of sulfonated hydrothermal carbon in the esterification of fatty acids: Comparison with sulfonic solids of different nature. **Journal of Catalysis**, v. 324, p. 107-118, 2015.

FRANCO, M. C. **Micropropagação e transformação genética de Pinhão Manso (*J. curcas L.*)**. 2013, 67 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico, Campinas, São Paulo. 2013

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GADELHA, I. C. N.; RANGEL, A. H. N.; SILVA, A. R.; SOTO-BLANCO, B. Efeitos do gossipol na reprodução animal. **Acta Veterinária Brasilica**, v. 5, n. 2, p. 129-135, 2011.

GUEDES, R. E.; CRUZ, F. D. A.; LIMA, M. C. D.; SA T'A A, . D. O.; CASTRO, R. N.; MENDES, M. F. Detoxification of *Jatropha curcas* seed cake using chemical treatment: Analysis with a central composite rotatable design. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 537-543, 2014.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671-678, 2006.

HELLER, J. **Physic nut. *Jatropha curcas L.* Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops.** Rome:Internacional Plant Genetic Resources Institute, 1996.

HO, K.C.; CHEN, C.L.; HSIAO, P.X.; WU, M.S.; HUANG, C.C.; CHANG, J.S. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Two-step Catalytic Conversion. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1302-1305, 2014.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NO<sub>x</sub> emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237-249, 2012.

HSU, S.H.; HUANG, C.S.; CHUNG, T.W.; GAO, S. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2526-2530, 2014.

ISTADI, I.; PRASETYO, S. A.; NUGROHO, T. S. Characterization of K<sub>2</sub>O/CaO-ZnO Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. **Procedia Environmental Sciences**, v. 23, p. 394-399, 2015.

JAIYEN, S.; NAREE, T.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Comparative study of natural dolomitic rock and waste mixed seashells as heterogeneous catalysts for the methanolysis of palm oil to biodiesel. **Renewable Energy**, v. 74, p. 433-440, 2015.

JOHARI, A.; NYAKUMA, B. B.; MOHD NOR, S. H.; MAT, R.; HASHIM, H.; AHMAD, A.; YAMANI ZAKARIA, Z.; TUAN ABDULLAH, T. A. The challenges and prospects of palm oil based biodiesel in Malaysia. **Energy**, v. 81, p. 255-261, 2015.

JOURABCHI, S. A.; GAN, S.; NG, H. K. Pyrolysis of Jatropha curcas pressed cake for bio-oil production in a fixed-bed system. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 518-526, 2014.

KAPILAKARN, K.; PEUGTONG, A. A Comparison of Costs of Biodiesel Production from Transesterification. **International Energy Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-6, 2007.

KEIM, G. I. Treating fats and fatty oils. **Patente nº.US002383601**. United States Patent Officer. 1945.

KERSCHBAUM, S.; RINKE, G.; SCHUBERT, K. Winterization of biodiesel by micro process engineering. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2590-2597, 2008.

KHALID, A.; TAMALDIN, N.; JAAT, M.; ALI, M. F. M.; MANSHOOR, B.; ZAMAN, I. Impacts of biodiesel storage duration on fuel properties and emissions. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 225-230, 2013.

KIM, S. W.; KOO, B. S.; RYU, J. W.; LEE, J. S.; KIM, C. J.; LEE, D. H.; KIM, G. R.; CHOI, S. Bio-oil from the pyrolysis of palm and Jatropha wastes in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 108, p. 118-124, 2013.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. Edgard Blücher. 2005.

KONWAR, L. J.; DAS, R.; THAKUR, A. J.; SALMINEN, E.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J.P.; DEKA, D. Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 388-389, p. 167-176, 2014.

KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Assessment of potential of oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 814-823, 2015.

KWON, E. E.; JEON, E.C.; YI, H.; KIM, S. Transforming duck tallow into biodiesel via noncatalytic transesterification. **Applied Energy**, v. 116, p. 20-25, 2014.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão-manso: uso como adsorvente e suporte**. 2013. 116 f. Dissertação (mestrado) - Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2013.

LAHERRÉRE, C. J.; CAMPBELL. J. H. The end of cheap oil: Global production of conventional oil will begin to decline sooner than most people think, probably within 10 years. **Scientific American**, v. 78, p. 6, 1998.

LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. S. Teor e acúmulo de nutriente em folhas e frutos de pinhão-manso. **Revista Brasileira de ciência do solo**, v. 32, p. 1969-1975, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LUZ JR, G. E.; SANTOS, A. G. D.; MELO, A. C. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR, V. J. Thermal catalytic cracking of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L.) over LaSBA-15 mesoporous materials. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2099-2104, 2011.

MAPA – Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Alerta sobre o plantio de Pinhão Manso no Brasil**. Embrapa Algodão, Campina Grande - PB, 2006. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPA/18309/1/DOC155.pdf>>, acessado em: 13 Dez. 2015.

MARRAKCHI, F.; KRIAA, KARIM; HADRICH, B.; KECHAOU, N. Experimental investigation of processing parameters and effects of degumming, neutralization and bleaching on lampante virgin olive oil's quality. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 124-135, 2015.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1392-1397, 2006.

MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E. R.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERRA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2262-2265, 2006.

MIAO, X.; WU, Q. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 6, p. 841-846, 2006.

MME – Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2015 – Ano Base 2014: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2015. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2015&anoFimColeta=2014>> acessado em: 08 nov. 2015.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo:Varela. 1998.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

NAKAO, M.; HASEGAWA, G.; YASUHARA, T.; ISHIHARA, Y. Degradation of *Jatropha curcas* phorbol esters derived from *Jatropha* oil cake and their tumor-promoting activity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 357-364, 2015.

NASCIMENTO, B. **Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil**. 2010, 143 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2010.

OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558-574, 2016.

OLIVEIRA, R. S. D. **Síntese, caracterização e Estudo fotofísico de Complexos de 4,4-diaminoestilbeno-2,2-dissulfonato com íons Lantanídeos**. 2013. 97 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; NORHASYIMA, R. S. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3501-3515, 2011.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 367-378, 2012.

PARENTE, E. J. de S. **Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas**. BR n. PI, v. 8007957, p. 05-07, 1980.

PATHAK, S. Acid catalyzed transesterification. **Jounal of Chemical and Pharmaceutical Reseach**. v. 7, n. 3, p. 1780-1786, 2015.

PERDOMO, F. A.; ACOSTA-OSORIO, A. A.; HERRERA, G.; VASCO-LEAL, J. F.; MOSQUERA-ARTAMONOV, J. D.; MILLAN-MALO, B.; RODRIGUEZ-GARCIA, M. E. Physicochemical characterization of seven Mexican *Ricinus communis* L. seeds & oil contents. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 17-24, 2013.

PEREIRA, C. D. S. S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**. 2009. 88 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

PÉREZ, Á.; CASAS, A.; FERNÁNDEZ, C. M.; RAMOS, M. J.; RODRÍGUEZ, L. Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7375-7381, 2010.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. A hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 47-62, 2013.

PORTELA, F. M. **Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-manso**. 2011. 75 f. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAMOS, L. P.; BRUGNAGO, R. J.; DA SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 46-54, 2015.

RAMOS, L. P.; DA SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RIBEIRO, S. D. **Síntese e caracterização de membranas de triacetato de celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas**. 2012, 115 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

RIZK, N\_K; MONGIA, H. C. Semianalytical correlations for NO<sub>x</sub>, CO, and UHC emissions. In: ASME 1992 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. **American Society of Mechanical Engineers**, v. 3, p. 1-8, 1992.

SARIN, R.; SHARMA, M.; SINHARAY, S.; MALHOTRA, R. K. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1365-1371, 2007.

SATO, M.; BUENO, O. C.; ESPERANCINI, M. S. T.; FRIGO, E. P. A cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*): uso para fins combustíveis e descrição agrônoma. **Revista Varia Scientia**, v. 7, n. 13, p. 47-62, 2009.

SATURNINO, H. M.; PACHECO, D. D.; KADIDA, J.; TOMINAGA, N.; GONÇALVES, N. P. Cultura do pinhãomanso (*Jatropha curcas L.*). **Informe Agropecuário**, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.

SHIKIDA, P. F. A.; PEROSA, B. B. Álcool combustível no Brasil e Path dependence. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 50, n. 2, p. 243-262, 2012.

SILITONGA, A. S.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; ONG, H. C.; CHONG, W. T.; BOOSROH, M. H. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 346-360, 2013.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SILVA, J. M.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1187-1213, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, FRANCIS X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Livros Técnicos e científicos Editora S. A. 2000.

SINGH, K.; SINGH, B.; TULI, R. Sodic soil reclamation potential of *Jatropha curcas*: A long-term study. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 434-440, 2013.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.

SIREGAR, K. T.; ARMANSYAH, H.; IRWANTO, A. K.; WIRAWAN, S. S.; ARAKI, T. A Comparison of Life Cycle Assessment on Oil Palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) and Physic Nut (*Jatropha curcas* Linn.) as Feedstock for Biodiesel Production in Indonesia. **Energy Procedia**, v. 65, p. 170-179, 2015.

SOLDI, R. A. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química do poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea.** 2006. 127 f. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

SOUZA, C. S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana de açúcar.** 2006, 79 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 8, p. 569-575, 2007.

VJKOVIĆ, V. B.; STAMKOVIĆ, O. S.; TASIĆ, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40-60, 2014.

VISSE, E. M.; FILHO, D. O.; MARTINS, M. A.; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 489-494, 2011.

WAZILEWSKI, W. T.; BARICCIATTI, R. A.; MARTINS, G. I.; SECCO, D.; SOUZA, S. N. M. D.; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 207-212, 2013.

WIDYASTUTI, T.; SUTARDI, T. R.; SETYOBUDI, R. H. Evaluation of Protein Concentrate from Jatropha Seed Cake as a Soybean Meal Substitution in the Rabbit Feed. **Energy Procedia**, v. 65, p. 362-367, 2015.

XU, L.; LEE, H. K. Sulfonated polyvinyl chloride fibers for cation-exchange microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 38, p. 6549-6553, 2009.

ZAPATA, N.; VARGAS, M.; REYES, J. F.; BELMAR, G. Quality of biodiesel and press cake obtained from *Euphorbia lathyris*, *Brassica napus* and *Ricinus communis*. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 1-5, 2012.

ZONTA, J. B.; ARAÚJO, E. F.; ARAUJO, R. F.; DIAS, L. A. S. Diferentes tipos de secagem: efeitos na qualidade fisiológica de sementes de pinhão-manso. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 33, n. 4, p. 424-434, 2011.