



Programa de Pós-graduação em Química
Instituto de Química
Universidade Federal de Uberlândia

***Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres
metílicos e etílicos a partir do óleo do *Dipteryx
ala vog (baru)*.***

Nilson Roberto Pereira

Uberlândia – MG
Dezembro de 2010



**Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química
Universidade federal de Uberlândia**

***Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e
etílicos a partir do óleo extraído do *Dipiteryx alata vog*
(baru).***

Documento de Dissertação Apresentado ao
Programa de Pós Graduação da Universidade
Federal de Uberlândia como parte do requisito para
a obtenção do título de Mestre em Química, Área de
concentração: Química Orgânica.

Mestrando: Nilson Roberto Pereira

Orientador: Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones

Co-orientador: Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues

Uberlândia – MG

2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

-
- P436e Pereira, Nilson Roberto, 1963-
 Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e etílicos
 a partir do óleo extraído do *Dipiteryx alata vog* (baru) [manuscrito]
 / Nilson Roberto Pereira. - 2010.
 90 f. : il.
- Orientador: Manuel Gonzalo Hernández-Terrones.
 Co-orientador: Hugo de Souza Rodrigues.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Química.
 Inclui bibliografia.
1. Biodiesel - Teses. 2. Ésteres - Teses. I. Hernández-Terrones,
 Manuel Gonzalo. II. Rodrigues, Hugo de Souza. III. Universidade
 Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química.
 IV. Título.

CDU: 662.756.3



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): NILSON ROBERTO PEREIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 100310

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e
etílicos a partir do óleo extraído do *Dipteryx alata* volg
(baru)”***

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. MANUEL GONZALO HERNÁNDEZ-TERRONES

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 313 do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 13 de dezembro de 2010, às 14h30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones
(IQUFU)

Prof Dr. Marcelo Firmino de Oliveira
(USP)

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista
(FACIP/UFU-Pontal)

Uberlândia, 13 de dezembro de 2010.

Dedicatória.

Dedico esta minha dissertação a todas as pessoas que acreditaram na minha determinação em buscar os conhecimentos necessários para que todo este trabalho fosse concretizado, à minha esposa Queila pela compreensão nos momentos de trabalho intenso, deixando de lado, muitas vezes meu papel de esposo presente. À minha filhinha querida Carolina que partiu desta vida tão jovem e de maneira trágica, aos meus dois filhos amados Nilson Roberto Pereira Junior e João Batista por serem muitas vezes fontes de inspiração. Vocês estarão sempre no meu coração.

À minha Família.

Ao meu querido pai, pelo que sempre representou como papel de um homem forte e corajoso. À minha querida mãe pelo afeto ternura e apoio em todas as etapas da vida. Às minhas irmãs Nilza e Neire que sempre me incentivaram nos momentos difíceis, me empurrando com suas orações e fé no meu potencial.

Às minhas avós Henriqueta e Maria pela doçura e exemplos abnegados de dedicação aos familiares e pessoas amigas.

A todos os meus familiares residentes em diversos pontos deste Brasil imenso.

Agradecimentos.

A Deus Criador, dono e consumidor da minha fé em todos os seguimentos da minha jornada.

À coordenação da CAPES pela concessão da bolsa

À Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade que eu jamais poderia deixar de aproveitar.

Ao professor Manuel pela orientação, confiança e amizade durante todo este trabalho.

Ao Professor Antônio Carlos, o “Flash” por me incentivar desde o início, mesmo ainda antes de me ingressar no programa de Pós-Graduação até os momentos de conclusão da minha dissertação.

Ao professor Hugo pela demonstração de interesse, dedicação e incentivo estando comigo em todas as etapas dos nossos trabalhos. Sem sua atenção e, acima de tudo sua amizade responsável eu não teria alcançado êxito nas atividades propostas.

Ao professor Edu pelo apoio incondicional durante os momentos difíceis desta jornada.

Ao professor Anízio pela solidariedade nos momentos que se fizeram necessária.

Ao Professor Marcelo Firmino de Oliveira pelas análises por IR, CG e MS das amostras do óleo, dos ésteres e as glicerinas do Barú.

Ao professor Reinaldo Ruggiero pelos aconselhamentos que foram relevantes na minha progressão dentro do programa.

A Mayta, Secretária da Pós-Graduação pela eficiência e atenção em me atender sempre que foi necessário.

Aos professores: Rodrigo, André Santos, Regina, André Bogado, Rozana, Elaine, José Gonçalves, Leonardo, Benecildo, Alexandra e Luiz Dinelli pela amizade e apoio que sempre demonstraram a mim.

À Fundação de Amparo a Pesquisa de estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro aos projetos APQ-6925-3.08/07, APQ-02356/08).

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos em estudos oleoquímicos: colheita, extração dos óleos, determinações físico-químicas, balanço de massas, rendimentos de processos e obtenção de ésteres (metílicos e etílicos) a partir do óleo dos frutos do *Dipteryx alata vog* (baru). Conforme os resultados, o óleo de baru pode ser considerado como uma opção promissora para a produção de biodiesel. Em virtude dos estudos oleoquímicos aqui apresentados, têm-se perspectivas significativas de contextualizar o óleo de baru na rota de pesquisa e produção nacional de biodiesel.

No que se referem, aos principais resultados: - as amêndoas de baru apresentaram aproximadamente 38,6% em conteúdo oleógeno - os valores para índice de acidez (mg KOH/g óleo) e teor de água (ppm) de seus óleos foram respectivamente de 0,69 – 0,83 e 1500 - os rendimentos em volume de fase biodiesel/glicerina após a separação espontânea em reação de transesterificação foram de 83% / 17% e 75% / 25% respectivamente para as rotas metílicas e etílicas - os rendimentos em massa de biodiesel final foram de 88% (etílico) e 91% (metílico) - os valores determinados para as características físico-químicas: índice de acidez, densidade relativa, viscosidade cinemática, teor de água e índice de iodo para os ésteres (etílicos e metílicos) de baru, bem como para suas misturas (B5-B30) se apresentam, considerando aqueles exigidos pelas especificações, dentro das normas (ANP, ASTM E pr EN 14214).

A verificação dos rendimentos reacionais da transesterificação dos óleos de baru foi realizada através de cromatografia de camada delgada e verificação de separação espontânea de fases. A determinação dos rendimentos após análise cromatográfica (CCD) foi realizada pela medição dos percentuais em volumes (de fase biodiesel/glicerina) e pelo balanço de massas das principais etapas do processo (do fruto ao biodiesel final). A confirmação da obtenção de misturas de ésteres contidas no biodiesel de baru foi realizada através de análises por cromatografia gasosa e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os rendimentos em biodiesel obtido com o óleo de baru foram considerados plenamente satisfatórios para sua produção, fato este que é amplamente favorecido, pelo motivo do baru não se incluir como alimento regular na mesa do brasileiro.

Palavras-chaves: *Dipteryx alata vog* (baru), transesterificação, biodiesel e balanço de massa.

ABSTRACT

This paper presents the results obtained in studies oleochemical harvest, extraction of oils, physical-chemical determinations, mass balance, income and process obtaining esters (methyl and ethyl) from the fruit oil of *Dipteryx alata* vog (baru). As the results, the oil Baru can be considered as a promising option for producing biodiesel. Because of the studies presented here oleochemicals, have significant prospects to contextualize the oil Baru on the route of exploration and production of biodiesel.

As it relates to key results: - almonds Baru showed 38.6% in oil content - the values for acid value (mg KOH / g oil) and water content (ppm) of these oils were respectively 0.69 to 0.83 and 1500 - revenues in phase volume biodiesel / glycerin separation after spontaneous transesterification reaction were 83% / 17% and 75% / 25% respectively for the methyl and ethyl routes - the income final mass of biodiesel were 88% (ethanol) and 91% (methyl) - The calculated values for the physico-chemical properties: acidity value, relative density, kinematic viscosity, water content and iodine value for the esters (ethyl and methyl) Baru, as well as their blends (B5-B30) are present, whereas those required by the specifications within the rules (ANP, ASTM e Pr EN14214).

Verification of income from the transesterification reaction of Baru oils was performed by thin layer chromatography and verification of spontaneous separation of phases. The determination of yields after chromatography (TLC) was performed by measuring the percentage volume (phase biodiesel / glycerin) and the mass balance of the main steps of the process (the fruit to the final biodiesel). Confirming the attainment of mixed esters contained in biodiesel Baru was performed by analysis by gas chromatography and absorption spectroscopy in the infrared region.

The yields of biodiesel produced with the Baru oil were considered satisfactory for its production, a fact that is widely favored on the grounds of baru not be included as regular food on the table of the Brazilian.

Key-words: *Dipteryx alata* vog (baru), transesterification, biodiesel, mass balance.

Sumário

Lista de tabelas.....	11
Lista de figuras.....	12
Lista de abreviações.....	13
 Capítulo 1. Introdução	14
1.1. Objetivos.....	15
1.2. Justificativa e relevância	15
1.3. Organização do texto	16
Capítulo 2. Fundamentação teórica.....	17
2.1. Combustíveis.....	18
2.2. Biocombustíveis.....	18
2.3. Álcool.....	19
2.4. Óleos e gorduras (vegetais e animais)	20
2.5. Histórico do Biodiesel.....	22
2.6. O biodiesel	23
2.7. O barueiro e o óleo de baru.....	28
Capítulo 3. Materiais e métodos	31
3.1. Localização e colheita dos frutos de baru	32
3.2. Procedimento experimental	32
3.3. Extração do óleo do baru	32
3.4. Calibração do solvente para CCD.....	33
3.5. Reação de transesterificação.	33
3.6. Refino da fase biodiesel.	34
3.7. Determinação das características físico-químicas do óleo e dos ésteres do baru	34
3.7.1. Determinação da densidade relativa	34
3.7.2. Determinação do índice de acidez	35
3.7.3. Determinação do índice de iodo (Wijs)	35
3.7.4. Determinação do índice de saponificação.....	36
3.7.5. Determinação do teor de água (Karl-Fischer).....	37
3.7.6. Determinação do índice de peróxido	37
3.7.7. Determinação do índice de refração	38
3.7.8. Determinação da viscosidade cinemática.	39
3.7.9. Determinação do ponto de névoa.....	39
3.7.10. Determinação da estabilidade oxidativa.	40
3.8. Determinação dos rendimentos e confirmação dos resultados	41
3.8.1. Cromatografia de camada delgada – CCD.....	41
3.8.2. Cromatografia gasosa.....	42
3.8.3. O balanço de massas das etapas de obtenção de biodiesel etílico de baru (do fruto ao biodiesel).....	42
3.8.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	42
Capítulo 4. Discussão dos resultados.....	44
4.1. Determinações quantitativas realizadas com os frutos dos barueiro monitorados.	45
4.2. Tratamento das sementes e extração do óleo.....	47
4.3. Determinações das características físico-químicas do óleo do baru	47
4.3.1. Determinação da densidade relativa	47
4.3.2. Determinação do índice de acidez.	48
4.3.3. Determinação do índice de iodo	49

4.3.4. Determinação do índice de saponificação.....	50
4.3.5. Determinação do teor de água.....	50
4.3.6. Determinação do índice de peróxido	51
4.3.7. Determinação do índice de refração.	51
4.3.8. Determinação da viscosidade cinemática	52
4.3.9. Determinação do ponto de névoa.....	52
4.3.10. Determinação da estabilidade oxidativa.	53
4.4. Reação de transesterificação e rendimento dos ésteres.....	54
4.5. Monitoramento da reação de transesterificação por CCD	55
4.6. Determinação dos rendimentos por balanço de massa das principais etapas do processo de obtenção de biodiesel etílico de baru (dos frutos ao biodiesel final)	55
4.7. Características físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos de baru	58
4.7.1. Determinação da densidade relativa	59
4.7.2. Determinação do índice de acidez	59
4.7.3. Determinação do índice de iodo.	60
4.7.4. Determinação do índice de refração.	61
4.7.5. Determinação do teor de água (Karl-Fischer).....	62
4.7.6. Determinação do índice de peróxido.	63
4.7.7. Determinação da viscosidade cinemática.	64
4.7.8. Determinação do ponto de névoa.....	65
4.7.9. Determinação da estabilidade oxidativa.	66
4.8. Análises cromatográficas.	67
4.8.1. Cromatografia de camada delgada – CCD.....	67
4.8.2. Cromatografia gasosa e CG.	68
4.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	69
Capítulo 5. Conclusões e sugestões	72
Capítulo 6. Trabalho resultante desta dissertação	74
Capítulo 7. Referências bibliográficas	76

Lista de tabelas

Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	21
Tabela 2. Composição centesimal aproximada do valor calórico (g/110g) e valor calórico total g de semente de baru (<i>Dipteryx alata vog</i>).	29
Tabela 3. Composição em ácidos graxos (%p/p de metilésters) e em tocoferóis (mg/100 g) dos olés das sementes de baru e de amendoim (valor teórico).	30
Tabela 4. Descrição das características físico-químicas determinadas para óleo e biodiesel e métodos (norma).	43
Tabela 5. Resultados encontrados para a determinação da massa da unidade do fruto de baru e seus constituintes.	45
Tabela 6. Massa de hexano gasto e óleo obtido.....	46
Tabela 7. Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo.....	46
Tabela 8. Determinação de massa seca de amêndoas de baru pré-trituradas.....	47
Tabela 9. Valores para a densidade relativa.....	48
Tabela 10. Valores para índice de iodo.....	49
Tabela 11. Valores para o índice de saponificação.....	50
Tabela 12. Valores para o índice de refração.....	52
Tabela 13. Valores para a estabilidade oxidativa realizada à 110 °C.	53
Tabela 14. Comparações das características físico-químicas dos ésteres de baru com normas vigentes.....	58
Tabela 15. Valores para o índice de iodo.....	61
Tabela 16. Valores para os teores de água.....	63
Tabela 17. Valores para o índice de peróxidos.	63

Lista de figuras

Figura 1. Fórmulas estruturais do metanol e do etanol.	19
Figura 2. Equação da reação de formação de um triglicerídeo através da esterificação de ácido graxo com glicerol.	22
Figura 3. Etapas da reação de transesterificação por catálise básica.	25
Figura 4. Etapas da reação de transesterificação por catálise ácida.	26
Figura 5. Localidades de incidência do Baru (bioma cerrado).	29
Figura 6. Esquema básico de funcionamento do Rancimat.	40
Figura 7. Reação de formação do glicerol.	50
Figura 8. Comparação entre os valores da estabilidade oxidativa determinadas para os óleos de baru e girassol.	54
Figura 9. Resultados para cromatográfica de camada delgada para o monitoramento da reação de transesterificação, via rota metílica, de óleo de baru.	55
Figura 10. Fluxograma do balanço de massa das etapas envolvidas na etanolíse.	57
Figura 11. Valores para o índice de densidade relativa.	59
Figura 12. Valores para o índice de acidez.	60
Figura 13. Valores para o índice de iodo.	61
Figura 14. Valores para o índice de refração.	62
Figura 15. Valores do teor de água.	63
Figura 16. Valores do índice de peróxido.	64
Figura 17. Valores para a viscosidade cinemática.	65
Figura 18. Valores para o ponto de névoa.	66
Figura 19. Valores para a estabilidade oxidativa.	67
Figura 20. Cromatografia de camada delgada.	68
Figura 21. Cromatograma dos ésteres metílicos.	69
Figura 22. Cromatograma dos ésteres etílicos.	69
Figura 23. Espectro na região do infravermelho do biodiesel metílico do óleo de baru.	70
Figura 24. Espectro na região do infravermelho do biodiesel etílico do óleo de baru.	70

Lista de abreviações

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás natural.

prEN – Padrões de Normas Européias.

CNNPA – Comissão Nacional de Norma e Padrões para Alimentos.

AOCS – American Oil Chemist's Society.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

AGL – Ácidos graxos livres.

ppm – Parte por milhão.

cSt – Centistokes.

IR – Índice de refração

EE – Éster etílico

EM – Éster metílico

ANP – Agência Nacional do Petróleo, gás Natural e Biocombustíveis

Pr EN 14214 – European standard

ASTM – American Society for Testing and Materials

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectrometry

Capítulo 1. Introdução

1.1. Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é obter e analisar o biodiesel produzido a partir do óleo de baru (*Dipteryx alata vog*). Para atingir, o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser alcançados.

- Revisar a bibliografia concernente ao *Dipteryx alata vog*.
- Realizar o monitoramento, colheita e extração do óleo dos frutos do barueiro.
- Determinar as características físico-químicas do óleo de baru (índice de acidez, densidade relativa, índice de refração, índice de iodo (Wijs), viscosidade cinemática, ponto de névoa, teor de água, índice de peróxido, índice de saponificação e estabilidade oxidativa).
- Transesterificar a massa oleógena obtida para obtenção de ésteres metílicos e etílicos.
- Conforme os resultados obtidos com as reações, definir os processos para o refino da fase biodiesel obtida.
- Determinar os valores para os ésteres (metílicos e etílicos) obtidos das caracterizações físico-químicas (índice de acidez, densidade relativa, índice de refração, índice de iodo (Wijs), viscosidade cinemática, ponto de névoa, teor de água, índice de peróxido e estabilidade oxidativa).
- Comparar as características físico-químicas do biodiesel obtido com as especificações vigentes (ANP, ASTM D6751 e prEN 14214).
- Estudar possíveis influências dos reagentes utilizados nas reações realizadas.

1.2. Justificativa e relevância

Fatores como o aumento da demanda mundial por combustíveis líquidos, a segurança energética, problemas ambientais (efeito estufa e consequências climáticas), bem como a questão de sustentabilidade e conservação do meio ambiente trouxeram relevâncias para a pesquisa e desenvolvimento de biocombustíveis [1].

O biodiesel, um combustível obtido a partir de substâncias animais e vegetais (óleos ou gorduras), têm grande importância neste contexto por ser produzido a partir de matéria prima renovável.

A opção de escolher o óleo de baru como fonte de pesquisa do presente trabalho está no fato do mesmo não se incluir como produto alimentar regular na mesa do brasileiro, apesar de ter propriedades nutritivas [2]. O fruto do baru é encontrado em toda a área contínua do bioma Cerrado brasileiro e, com mais frequência, nos cerradões e matas secas. Sua distribuição é esparsa nos Estados de Tocantins, Goiás, Mato Grosso e no Mato Grosso do Sul. O baru pode ser considerado um indicador de sustentabilidade [3].

Pelo fato de o baru ser uma espécie nativa e ainda apresentar perspectivas promissoras para o cultivo, o seu plantio está sendo aplicado em áreas que estão sendo recuperadas, tais como proteção de nascentes, margens de rios e córregos, ou ainda, como fonte de alimentos e sombreamento de pastagens, estes, entre outros trazem benefícios importantes para a conservação da espécie. Em curto prazo, sua exploração extrativa pode complementar a renda familiar através da comercialização de seus produtos, excepcionalmente para a produção de biodiesel [4].

1.3. Organização do texto

A divisão desta dissertação está organizada em 7 capítulos. Depois da abordagem inicial (introdução) contida no primeiro capítulo a seqüência observada no capítulo 2 é a fundamentação teórica com o intuito de informar o leitor sobre alguns aspectos relacionados aos combustíveis, tais como: álcool, óleos vegetais e biodiesel. No capítulo 3 podemos encontrar os materiais e métodos utilizados nos diferentes procedimentos experimentais realizados nos trabalhos. O capítulo 4 encontra-se voltado para a reflexão sobre os resultados experimentais obtidos, bem como a comparação e correlação com os dados encontrados na literatura. No capítulo 5 estão destacadas as conclusões dos trabalhos efetuados e descrições atividades futuras. No capítulo 6 está ilustrado um resumo de um artigo científico submetido a partir dos resultados encontrados com os trabalhos desta dissertação. Finalmente, no capítulo 7 estão contidas as referências bibliográficas utilizadas ao longo da pesquisa.

Capítulo 2. Fundamentação teórica

2.1. Combustíveis

Um dos seguimentos mais importantes dentro do estudo e pesquisa envolvendo as ciências e tecnologias é o contexto dos combustíveis e seu aproveitamento energético. Não se pode pensar em realizar atividades industriais, seja na obtenção de matérias primas, produtos ou subprodutos e especialmente o transporte sem relacionar, tais atividades, com o crescente desenvolvimento e fornecimento de energia, quer seja essa utilização de forma conveniente de energia calorífica ou através da queima de combustíveis, tais como os derivados de petróleo e os biocombustíveis [5]. Com relação aos conceitos físico-químicos, energia pode ser definida como sendo uma propriedade de um sistema capaz de realizar trabalho. E para a realização de trabalho pode ser utilizada uma variedade de diferentes fontes de energia tais como eólica, hidrelétrica, calorífica, radiante, que são classificadas, frequentemente em renováveis e não renováveis. Os combustíveis de origem fóssil, tais como petróleo e seus derivados, carvão mineral e gás natural contextualizam-se como fontes de energia não renováveis. Os combustíveis de origem vegetal tais como: álcoois etílicos e metílicos, óleos vegetais e biodiesel são exemplos de energias caloríficas renováveis [6].

2.2. Biocombustíveis

As fontes de energia renováveis são aquelas que em geral podem ser repostas em tempo hábil de sua utilização, tanto por intermédio de ações antrópicas, como por reposições naturais. As fontes renováveis são virtualmente inesgotáveis, desde que sejam respeitadas suas limitações de extração, utilização e reposição em termos de quantidades disponíveis em cada tempo. Uma das grandes vantagens da utilização de fontes de energias renováveis (particularmente de energia proveniente de fonte vegetal) está no fato de produzirem menos poluentes, ou seja, produtos de menor impacto ambiental em seus processos de queima, além de fazerem parte da massa de carbono naturalmente processada pelos vegetais. Dentre os principais combustíveis renováveis destacam-se o etanol, os óleos vegetais e o biodiesel [7].

2.3. Álcool

Os álcoois formam um conjunto de compostos orgânicos que possuem o grupo funcional (-OH) ligado a um carbono saturado. São compostos de grande importância na Química, podendo ser utilizado entre outras atividades, como solvente, reagente em sínteses orgânicas e como combustíveis. A crescente utilização dos combustíveis de fontes esgotáveis, combinada com preocupações ambientais, tais como a emissão de CO₂, levou a comunidade científica a uma busca de fontes de energia alternativas. O etanol é uma alternativa em potencial, especialmente quando produzida de forma sustentável, tal como é previsto para a cana de açúcar no Brasil [9]. A cana de açúcar é uma das matérias primas mais importantes da economia brasileira, para a indústria e o etanol é um dos seus principais produtos.

A maioria das plantas industriais produz esse produto em um processo integrado, em que o bagaço de cana é um subproduto que pode ser usado como combustível no sistema de cogeração. O bagaço é usado como o único combustível da planta industrial, fornecendo toda a energia necessária para o processo produtivo [10]. Os custos de produção de bioetanol de cana de açúcar no Brasil têm diminuído continuamente ao longo das últimas três décadas. Observa-se assim, a redução das despesas na produção industrial e na fabricação do etanol, a partir desta matéria prima amplamente cultivada em larga escala no Brasil [11]. O nome álcool vem do árabe al-kuhul se significa líquido. Os álcoois mais conhecidos e utilizados são o metanol e o etanol (**Figura 1**). Ambos são também os dois álcoois mais amplamente utilizados como combustíveis em veículos de automotores.

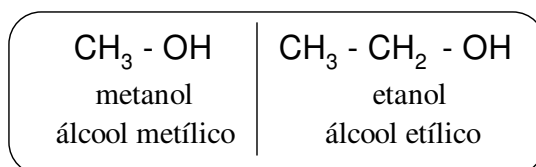


Figura 1. Fórmulas estruturais do metanol e do etanol.

2.4. Óleos e gorduras (vegetais e animais)

Os óleos e gorduras vegetais, bem como os óleos e gorduras animais, são misturas de compostos (denominados triglicerídeos) do grupo dos lipídios, os quais se caracterizam, principalmente, por serem insolúveis em água (substâncias hidrofóbicas). Os triglicerídeos dos óleos e gorduras são compostos orgânicos triésteres produzidos pelos organismos vivos via metabolismo intracelular os quais, analogamente podem ser sintetizados através de reações de esterificação entre ácidos carboxílicos chamados de (ácidos graxos) e glicerol (propan – 1,2,3 – triol). Os óleos e gorduras estão presentes em várias atividades humanas, tendo como papel decisivo, inclusive na alimentação do homem, fornecendo calorias necessárias, e servindo também de transportes para vitaminas lipossolúveis, tais como: A, D, E, e K; são fontes naturais de ácidos graxos essenciais como o linoléico, linolêico e araquidônico e de forma geral contribuem no nosso paladar aos alimentos.

Os óleos e gorduras são misturas de triglicerídeos. Um tri glicerídeo pode ser obtido a partir de um único tipo de ácido graxo ou mais frequentemente, da combinação de dois ou três tipos de ácidos graxos. Conseqüentemente esta combinação pode modificar o comportamento físico-químico do triglicerídeo. Existem casos, entretanto, que se torna necessário modificar as características desses materiais, para adequá-los a uma determinada aplicação [12-13].

O que diferencia os óleos das gorduras é o seu estado físico, sendo que o termo gordura é utilizado quando o triglicerídeo se encontra no estado sólido à temperatura de 20 °C definida pela resolução N°. 20/77 do CNNPA, classificando óleo quando o mesmo possui ponto de fusão inferior a temperatura definida. Os ácidos graxos que constituem os óleos vegetais possuem cadeias de 8 a 24 átomos de carbono, diferenciando-se nos graus de insaturações. Diferentes espécies oleaginosas sofrem variações em sua composição química dependendo da espécie da oleaginosa de que resulta na sua origem. Geralmente as gorduras animais e vegetais, a exemplo da banha, o sebo e a manteiga possuem quantidades de radicais acilas saturados ligados aos gliceróis em proporção maior do que os grupos insaturados. O mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu e cacau. Nas últimas duas décadas houve uma enorme e crescente procura por técnicas de modificações nos óleos e gorduras [14-15]. Os ácidos graxos que ocorrem com mais frequência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behênico,

entre os saturados, oléico, linoléico, araquidônico e erúico que pertencem ao grupo dos ácidos graxos insaturados [16].

Tabela 1. Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

FÓRMULAS	C/I ¹	NOMENCLATURA	NOME TRIVIAL	PF °C
Ácidos graxos saturados				
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	8:0	Octnóico	Caprílico	16,5
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	10:0	Decanóico	Cáprico	31,6
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	12:0	Dodecanóico	Láurico	44,8
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H	14:0	Tetradecanóico	Mirístico	54,4
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	16:0	Hexadecanóico	Palmítico	62,9
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	18:0	Octadecanóico	Esteárico	70,1
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CO ₂ H	20:0	Eicosadecanóico	Araquídico	76,1
CH ₃ (CH ₂) ₂₀ CO ₂ H	22:0	Docoisanoico	Behênico	80,0
CH ₃ (CH ₂) ₂₂ CO ₂ H	24:0	Tetracoisanoico	Lignocérico	84,2
Ácidos graxos insaturados				
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H	16:1(9)	Hexadecenóico	Palmitoléico	0,0
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H	18:1(9)	Octadecenóico	Oléico	16,3
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₉ CO ₂ H	18:1(11)	Octadecnóico	Vacênico	39,5

Fonte: MORETTO e FETT (1998)

1 = C. Número de carbonos na cadeia do ácido graxo/posição da dupla ligação

As ligações entre os átomos de carbono nos ácidos graxos podem ser saturadas ou insaturadas.

As unidades acila correspondentes aos ácidos graxos representam cerca de 95% do peso molecular dos triglicérides. As propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza do número de átomos de carbono e posição dos grupos acila presentes nas moléculas das triglicerídeos [17-18]. A determinação da composição individual dos ácidos graxos, bem como a sua aplicação em diversas áreas das ciências são tarefas importantes na atualidade [19-20].

Triacilglicerol ou triglicerídeo é nome genérico de qualquer tri-éster oriundo da combinação do glicerol (um triálcool) com ácidos **Figura 2**, especialmente ácidos graxos (ácidos carboxílicos de longa cadeia alquílica), no qual as três hidroxilas (do glicerol) sofreram condensação carboxílica com os ácidos, os quais não precisam ser necessariamente iguais [21-22]. Triacilgliceróis são prontamente reconhecidos como óleos ou gorduras produzidos e armazenados nos organismos vivos para fins de reserva alimentar. De forma simplificada, um triacilglicerol é formado pela união de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol, cujas três hidroxilas (grupos-OH) ligam-se aos radicais carboxílicos dos ácidos graxos. Conquanto que a forma preferível seja

"Triacilglicerol", alternativamente usam-se também as variantes seguintes, todas com o mesmo significado [23-24].

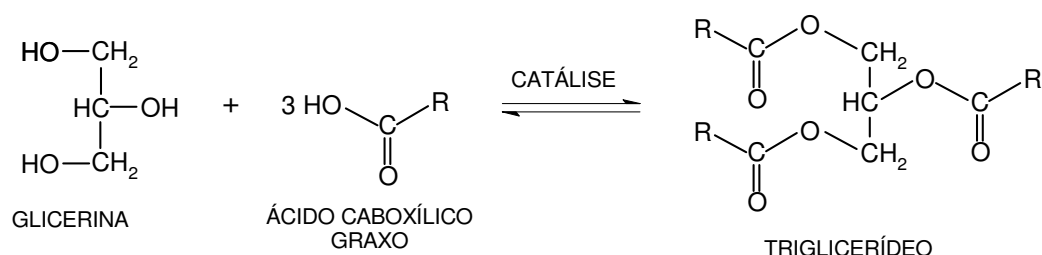


Figura 2. Equação da reação de formação de um triglicerídeo através da esterificação de ácido graxo com glicerol.

2.5. Histórico do Biodiesel

A revolução industrial (1760 a 1850) contribuiu de forma definitiva para uma modificação no equilíbrio entre as atividades antrópicas e o meio ambiente. Todas as fontes de energia oriundas de material fóssil passaram a ser as principais maneiras de se consumir energia no cenário global, sem dúvida nenhuma o petróleo e seus derivados dominaram esse contexto. Tudo isso se deu em função das necessidades de se mover, principalmente veículos, máquinas e indústrias, tendo tais atividades contribuídas para alguns fatores indesejáveis tais como: o aumento da poluição ambiental e mudanças climáticas. Em 1894 Rudolph Diesel utilizou óleo de amendoim e de peixe para demonstrar que esses óleos (em geral triglicerídeos) conseguem fazer funcionar um motor de ignição por compressão interna, criado por esse inventor, tendo recebido mais tarde o nome de motor diesel em homenagem a seu construtor [25]. Por outra parte, os óleos vegetais apresentavam dificuldades para se obter uma boa combustão, atribuídas a sua elevada viscosidade, a que impedia uma adequada injeção nos motores. Os produtos de combustão deste combustível (óleos de origem animal ou vegetal) deixavam depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva. A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu à descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool. Este tratamento permitiu superar as dificuldades com a combustão. Um cientista belga, G. Chavanne patenteou o processo de produção em 1937 [26]. Em 1970, cientistas descobriram que a viscosidade dos óleos vegetais poderia ser reduzida por um processo químico simples e que poderia funcionar

como combustível para motores do ciclo diesel. O Biodiesel é um atrativo em todo o mundo como mistura de componentes ou substitutos diretos para o combustível diesel em motores de veículos.

2.6. O biodiesel

O reconhecimento da utilização de óleos vegetais como combustíveis foi observado desde o final do século XIX, quando se iniciavam as pesquisas e criação do motor Diesel. O próprio Rudolph Diesel utilizou diferentes tipos de óleos vegetais em testes para o funcionamento de seus motores. Em seu livro intitulado "Termodinâmico" ele afirma a seguinte frase: "O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar". Isso pode parecer um sonho distante, mas eu posso prever com toda convicção que futuramente os óleos vegetais terão grande importância, assim como os combustíveis derivados do petróleo os tem hoje [27].

Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais em motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos [27], principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta [28-29]. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol [30]. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como opção promissora [31], visto que o processo é relativamente simples [32] promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel [33-34-35].

Os derivados de óleos vegetais são substitutos adequados para o óleo diesel por não requererem modificações nos motores e apresentarem alto rendimento energético. Eles não contêm enxofre (portanto, não contribuem para geração de ácido sulfuroso na atmosfera - chuva ácida) e sua combustão gera menores teores de gases poluentes que o óleo diesel, pois retiram CO_2 da atmosfera para crescimento da planta e a quantidade de CO_2 liberada na combustão desses óleos é a mesma gasta na sua produção. Por isso, o uso de biodiesel de origem vegetal reduz o percentual de CO_2 , um gás de efeito estufa, na atmosfera [36].

O desenvolvimento de métodos voltados a epoxidação, hidrogenação e transesterificação de óleos, empregando-se novos métodos catalíticos e biocatalíticos, contribui para a busca de produtos alternativos aos derivados do petróleo e são desenvolvidos em busca de métodos mais limpos que as tecnologias empregadas pela indústria atualmente. Neste sentido, pesquisadores têm estudado tecnologias inovadoras e que agregam maior valor aos óleos [37-38].

O objetivo principal do processo de transesterificação é diminuir a viscosidade do óleo. As variáveis mais importantes que afetam a produção de éster metílico durante a reação de transesterificação é a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal e a temperatura de reação. O metanol é o álcool comumente utilizado neste processo, em parte devido ao seu baixo custo [39-40].

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais. A obtenção do biodiesel por transesterificação envolve qualquer tipo de oleaginosa que possui triglicérideo formado por ácidos graxos de cadeia longa. O óleo é submetido à reação com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) [41] na presença de um catalisador ácido ou básico, geralmente na forma de alcóxido [42]. O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclódiesel automotivos (de caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis, etc.). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

A mistura de 2%, 5%, 10% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2, B5 e B10 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. Para a produção de biodiesel podem ser utilizados quaisquer tipo de óleos (animais ou vegetais) e gorduras (animais ou vegetais) bem como óleos residuais [43].

Em uma reação de transesterificação ou alcoólise um mol de triglicerídeo reage com três mols de álcool (relação molar de metanol ao óleo vegetal de 3:1) para formar um mol de glicerol e três moles de ésteres de grupos alquílicos de ácidos graxos. O processo é uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triglicerídeo é convertida passo a passo em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol. [44] (**Figuras 3 e 4**)

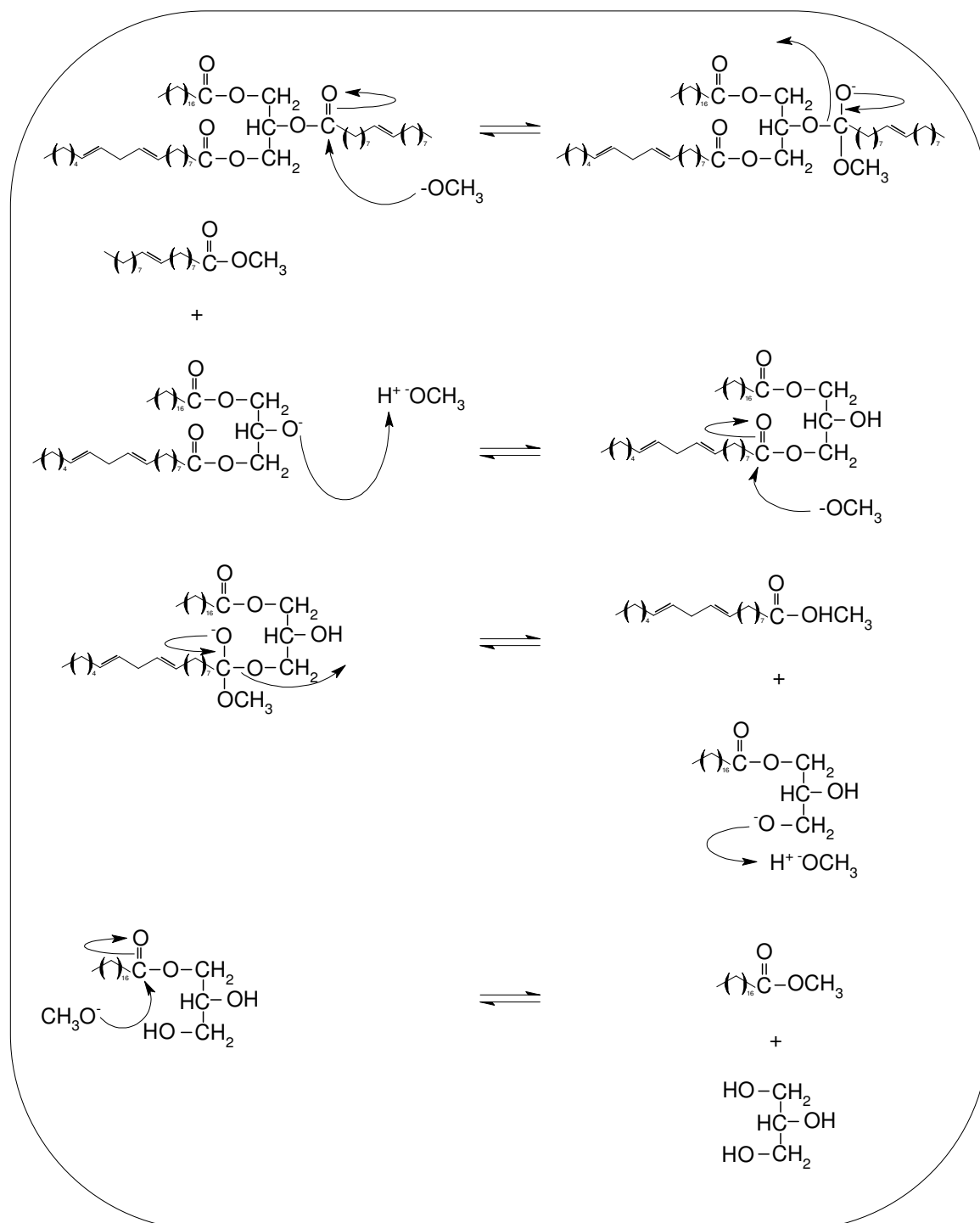


Figura 3. Etapas da reação de transesterificação por catálise básica.

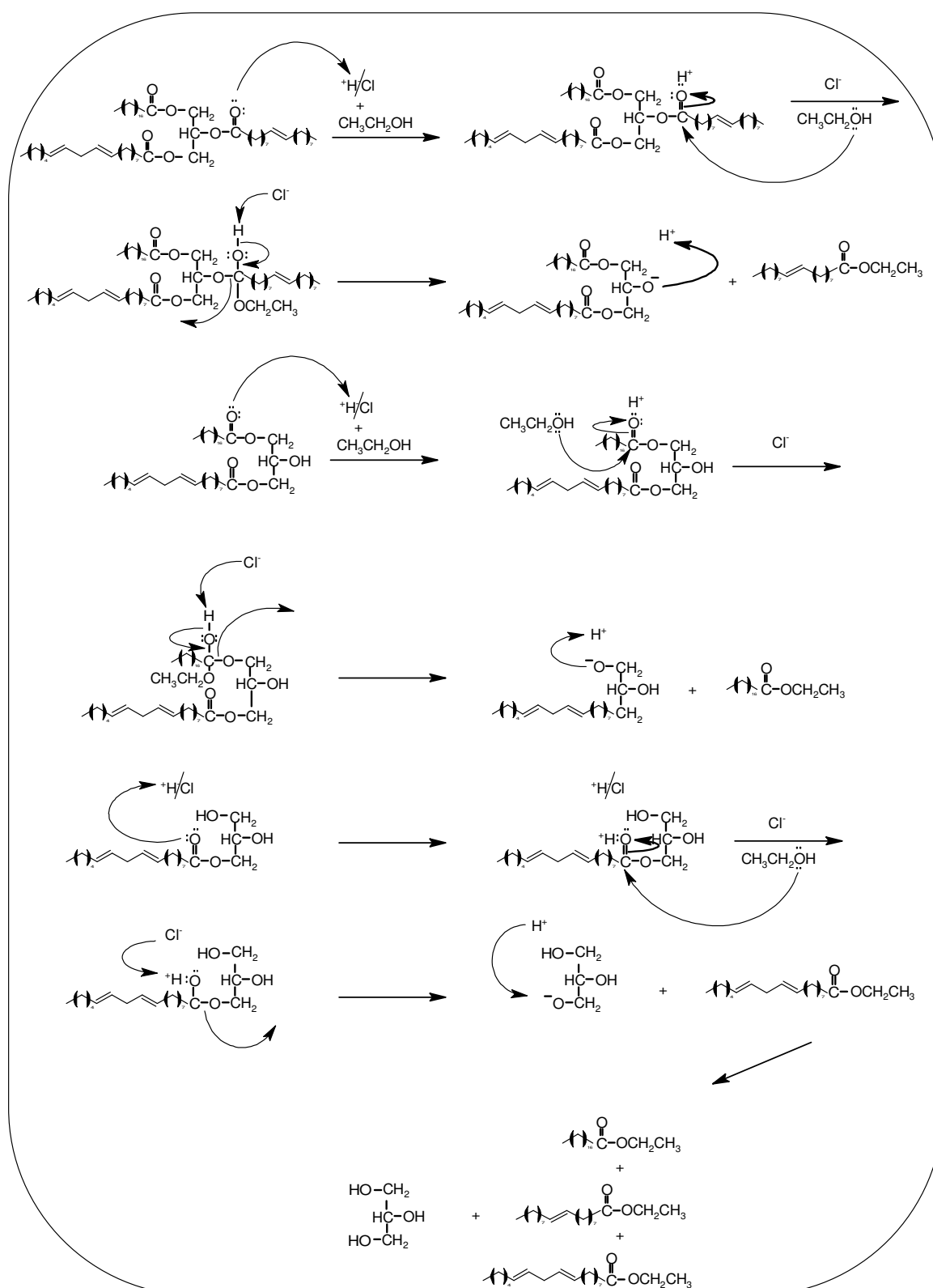


Figura 4. Etapas da reação de transesterificação por catálise ácida.

No caso da transesterificação o rendimento depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres. Através da otimização de parâmetros tais como temperatura, a concentração do catalisador e a razão molar álcool/óleo pode-se obter maiores rendimentos.

A velocidade da reação de transesterificação pode ser aumentada sob a presença de um catalisador. As substâncias catalisadoras podem ser ácidas, básicas ou enzimáticas. Trabalhos focando a eficiência de catalisadores podem ser encontrados na literatura [45].

A reação de transesterificação por catálise ácida teve seu início com os trabalhos de Charles G. Chavanne ao realizar experimentos de catálise ácida com HCl e H₂SO₄ utilizando etanol e óleo de palma. As proporções dos reagentes descritas neste trabalho foram 1000 partes de óleo de palma (com 6% em acidez livre), 1000 partes de etanol (99,6%) e 20 partes de ácido. Os experimentos foram realizados em autoclave à temperatura de 100 °C por um período de 5 a 6 h. [46].

Mesmo que, a obtenção de biodiesel por catálise química (ácida ou básica) seja amplamente aceita, existem alguns problemas a ela associados, tais como a recuperação da glicerina produzida e a necessidade do uso de óleos e gorduras refinados como matéria-prima de origem [47].

Investigações específicas voltadas à catálises enzimáticas utilizaram lipase imobilizada na produção de ésteres alquílicos e reutilização da enzima tornou o processo viável, reduzindo, assim o custo do catalisador [48]. Revisões sobre o contexto geral envolvendo a produção e estudos sobre biodiesel foram descritas por Enweremadu & Mbarawa [49], podemos encontrar trabalhos importantes na catálise enzimática em pesquisas desenvolvidas por Wassell [50].

Segundo Lobo e Ferreira [51] o biodiesel é um exemplo, já em aplicação, do emprego da biomassa para produção de energia. Mesmo fornecendo uma quantidade de calor de aproximadamente 10% menor que o diesel gasóleo e o seu desempenho é praticamente o mesmo no que diz respeito ao torque [52]. Uma das poucas desvantagens citadas por Wang e outros [53] diz respeito à utilização de catalisadores homogêneos, fato que dificulta sua recuperação. Outra desvantagem seria o fato do custo do biodiesel ser superior ao preço do diesel mineral, questão que pode ser resolvida com incentivos fiscais. Hass [54] propõe como saída para minimizar o problema do custo a utilização de óleos residuais. Pesquisas desenvolvidas [55] demonstram que, além de motores de veículos, outros setores também podem ser alimentados por biodiesel, como exemplo: as caldeiras e motores estacionários. Desde o início da escassez de petróleo, os óleos

vegetais e seus derivados têm sido propostos como alternativas ao diesel de petróleo. Já em 1930, diferentes abordagens têm sido propostas pelas universidades brasileiras e institutos de pesquisa, incluindo o uso de óleos vegetais ou seus derivados, tais como hidrocarbonetos obtidos por tratamento térmico-catalítico e ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (hoje conhecido como "biodiesel"), produzidos por alcoólise [56] pesquisas começaram a ser realizadas no sentido de investigar fontes alternativas de triglicerídios de diferentes espécies, principalmente da enorme flora brasileiras [57-58-59-60-61-62].

Em 1980, o Brasil tem sua primeira patente de combustíveis a partir de óleos vegetais (patente PI 8007957), com o intuito de incrementar o biodiesel entre as matrizes energéticas brasileiras [63].

2.7. O barueiro e o óleo de baru.

O barueiro é uma árvore que atinge de 15 a 20 metros de altura, sua copa alongada apresenta diâmetro de 6 a 9 metros. O baru é um fruto do tipo drupa e o comprimento analisados nos frutos coletados foi cerca de 2 a 5 cm. Seu endocarpo é lenhoso, de cor mais escura que o mesocarpo fibroso.

O baru (*Dipteryx alata* Vog.), pertence à família Leguminosae, é conhecido também como cumbaru, cumaru, coco-feijão, barujó e castanha-de-ferro, de acordo com o estado de sua incidência. Sua frutificação, nos meses de setembro e outubro, ocorre na Mata Seca, Cerrado e Cerradão. Os frutos, quando maduros, caem com facilidade das árvores e são fartamente consumidos pelos rebanhos criados extensivamente, funcionando como excelente complemento alimentar no período da estiagem [64].

O baru faz parte do grupo das espécies nativas usadas pela população regional como fonte de renda familiar. É uma das espécies mais promissoras para cultivo, devido a seu uso múltiplo, alta taxa de germinação de sementes e de estabelecimento de mudas. A madeira é de alta densidade, durável e utilizada para cercas. Tanto a polpa quanto a semente são comestíveis e ricas em caloria e sais minerais. A polpa é ingerida pelo gado servindo de complemento alimentar na seca. Os frutos são consumidos por vários mamíferos silvestres como morcegos, macacos e roedores. As flores são visitadas por abelhas que retiram o néctar e prestam serviços ambientais como a polinização. Sua ocorrência natural é observada com maior incidência nos estados de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Tocantins. A sua distribuição também pode ser observada nos Cerradões e Matas Secas em São Paulo e no Triângulo Mineiro.



Figura 5. Localidades de incidência do Baru — (bioma cerrado).

Takemoto pesquisou e determinou composições químicas da polpa e da amêndoa do baru. O referido trabalho caracterizou a semente e o óleo de baru, por meio da composição centesimal de minerais da semente e da composição em ácidos graxos e de tocoferóis do seu óleo. Os componentes majoritários foram os lipídios (38,2%) e proteínas (23,9%) [26]. A **Tabela 2** apresenta a composição centesimal do valor calórico total das sementes de baru.

Tabela 2. Composição centesimal aproximada do valor calórico (g/110g) e valor calórico total g de semente de baru (*Dipteryx alata vog*).

COMPONENTES	VALORES MÉDIA
Substâncias voláteis a 105 °C (umidade)	6,1 ± 0,2
Resíduo mineral fixo (cinzas)	2,7 ± 0,06
Lipídios	38,2 ± 0,4
Proteínas (N x 6,25)	23,9 ± 0,6
Carboidratos totais	15,8 ± 0,6
Fibras totais **	13,4 ± 0,3
Fibras solúveis	2,5 ± 0,2
Fibras insolúveis	10,9 ± 0,3
Valor calórico total (VCT) **	502 ± 3

**Calculado por diferença

Fonte: Takemoto et al. 2001

*** Valor teórico

Ainda segundo Takemoto, o óleo da semente de baru revelou-se altamente insaturado com predominância de ácidos oléicos (50,4%) e linoléico (28,9%). A

significativa quantidade de lipídios verificada na semente de baru, ao lado da composição em ácidos graxos de seu óleo, sugere a sua possível utilização na alimentação humana como semelhança ao óleo de amendoim, pouco produzido e consumido atualmente em nosso país, ou como matéria-prima na indústria farmacêutica ou oleoquímica. A **Tabela 3** mostra ainda os valores de alfa e gamatocoferol para o óleo de semente de baru dados pela técnica CLAE.

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (%p/p de metilésters) e em tocoferóis (mg/100 g) dos olés das sementes de baru e de amendoim (valor teórico).

ÁCIDOS GRAXOS/TOCOFERÓIS	VALORES EXPERIMENTAIS ÓLEO DE SEMENTE DE BARU	VALORES TEÓRICOS ÓLEO DE AMENDOIM		
	Obtidos media $\pm$ DP	Ref. 17	Ref. 3	Ref. 1
C _{16:0} (palmítico)	7,6 $\pm$ 0,3	7,40	6,0-16,0	8,3-14,0
C _{18:0} (esteárico)	5,4 $\pm$ 0,3	3,12	1,3-6,5	1,0-4,4
C _{18:1} (oléico)	50,4 $\pm$ 0,6	50,7	3,5-72,0	36,467,
C _{18:2} (linoléico)	28,0 $\pm$ 0,9	30,70	13,0-45,0	14,0-
C _{20:0} (araquídico)	1,07 $\pm$ 0,03	0,82	1,0-3,0	1,1-1,7
C _{20:1} (gadoléico)	2,7 $\pm$ 0,1	-	0,5-2,1	0,7-1,7
C _{22:0} (behênico)	2,6 $\pm$ 0,1	2,12	1,0-5,0	2,1-4,4
C _{24:0} (lignocérico)	2,1 $\pm$ 0,3	-	0,5-3,0	1,1-2,2
N.I.	-	4,94	-	-
AGS.	18,8	13,46	-	-
AGL.	81,2	80,87	-	-
α -tocoferol	5,0 $\pm$ 0,2	-	-	4,9-37,3
γ -tocoferol	4,3 $\pm$ 0,7	-	-	8,8-38,9

*Média de cinco determinações

Fonte: Takemoto et al. 2001

N.I = não identificados

DP = desvio padrão

Capítulo 3. Materiais e métodos

3.1. Localização e colheita dos frutos de baru

Os frutos de baru foram colhidos nos meses de agosto e setembro de 2009 em três baruzeiros localizados no município de Ituiutaba. Áreas: próximo ao córrego dos pilões localizado em uma estrada vicinal ao quilômetro 760 da BR 365, no interior do residencial Drumond situado no bairro Ipiranga, (região urbana de Ituiutaba) e no bairro universitário.

O monitoramento dos frutos de baru teve início no mês de junho, período em que se observou o início da sua maturação. Ao final do mês de agosto os frutos começaram a sofrer a queda natural e, exatamente a partir dessa data iniciou-se a colheita do baru, esta colheita foi realizada diariamente até término da queda dos frutos. Os frutos foram abertos, as amêndoas foram retiradas, embaladas e acondicionadas em ambiente com temperatura a 5°C até o momento da extração do óleo. Os frutos foram abertos artesanalmente utilizando martelo, alicate e faca improvisados como material de corte.

3.2. Procedimento experimental

3.3. Extração do óleo do baru

A extração do óleo do baru foi realizada conforme o método da AOCS Bc 3-49 (1993). As amêndoas foram laminadas em um triturador industrial de marca Vitalex modelo TI-02 TI-04, em seguida o material triturado foi transferido para um cartucho com forma de cilindro, confeccionado com papel de filtro. Transferiu o cartucho para um extrator adaptado tipo soxhlet. O balão condensador e extrator (conjunto parte do sistema) foi colocado em uma manta aquecedora e termostatizado a 70 °C. O solvente utilizado para a atividade extratora foi o hexano. Foi montado um sistema de refrigeração para manter a temperatura do condensador a 10 °C a fim de evitar maiores perdas de solvente para o ambiente. Após uma hora em que o sistema permaneceu em refluxo o material foi recolhido e outro cartucho previamente confeccionado e foi introduzido ao extrator para que fosse dada continuidade ao processo, até que as amêndoas disponíveis se submetessem ao processo de extração total. Em cada etapa de extração utilizou-se aproximadamente 250 gramas de amêndoas de baru para as extrações do óleo. Após a o

procedimento para a extração foi realizado a secagem do óleo de baru utilizando dióxido de silício (sílica) Tixosil 333 marca Rhodia.

3.4. Calibração do solvente para CCD

Para calibração do solvente foi utilizado uma solução de hexano e acetato de etila como solventes para a fase móvel da cromatografia de camada delgada. As proporções foram calibradas utilizando o óleo de baru como amostra. A quantidade de cada solvente foi sendo variada de acordo com uma sucessão de revelações na placa cromatográfica utilizada, até verificação de separação nítida dos componentes da amostras. A proporção final determinada para os solventes hexano:acetato de etila foi de 0,95: 0,05.

3.5. Reação de transesterificação.

Procedimento experimental

Preparação do alcóxido de potássio: adicionou-se 2% em massa de KOH em 30 ml de álcool em um béquer, agitando-se (com agitador magnético) o sistema até a dissolução total da base em temperatura ambiente.

A reação de transesterificação: O volume de alcóxido formado foi vertido totalmente em outro recipiente contendo 100 ml de óleo de baru. Este sistema foi submetido à agitação (agitador magnético), em temperatura ambiente e sistema aberto, até ser confirmado o término da reação (tempo determinado dentro do intervalo de 15 a 20 min.). Após o término da reação o volume total foi acondicionado em funil de separação para que seja realizada a separação espontânea de fases (fase contendo biodiesel e fase contendo glicerina). A fase contendo biodiesel foi submetida ao refino. As reações de transesterificação foram monitoradas por cromatografia de camada delgada. Em ensaios, nos quais não foram verificados bons rendimentos, a fase contendo biodiesel foi submetida a uma segunda transesterificação até se chegar à confirmação de conversão reacional satisfatório (também verificada por cromatografia de camada delgada).

3.6. Refino da fase biodiesel.

A fase contendo biodiesel foi tratada com HCl até a neutralização do sistema, verificado por medições de pH, utilizando-se papel medidor universal.

Após a neutralização do sistema o volume foi submetido sucessivas lavagens com água até verificação de interface nitidamente limpa.

O volume de fase biodiesel, obtida após a lavagem, foi submetida a filtração, secagem (com secante de sílica Tixosil 333 marca Rhodia) e medições finais (volume e massa), sendo posteriormente submetido a análise físico-química.

3.7. Determinação das características físico-químicas do óleo e dos ésteres do baru

3.7.1. Determinação da densidade relativa

Procedimento experimental

Filtrou-se a amostra para eliminar qualquer vestígio de impureza e traços de humidade, posteriormente termostatizou a uma temperatura de aproximadamente 20 °C. Encheu o recipiente do picnômetro, adicionando a amostra cuidadosamente pelas paredes para evitar a formação de bolhas de ar. Tampou o picnômetro e colocou em banho termostatizado na temperatura de 20°C. Conservou o conjunto imerso na água e esperou atingir a temperatura acima especificada por 20 minutos. Removeu com cuidado o óleo que havia escorrido pela lateral do recipiente com lenço de papel macio. Retirou do banho e secou, evitando o manuseio excessivo. Pesou e calculou a densidade utilizando a seguinte fórmula.

$A - B/C = \text{densidade relativa.}$

A = massa do recipiente contendo o óleo

B = massa do recipiente vazio

C = massa da água à temperatura proposta

3.7.2. Determinação do índice de acidez

Procedimento experimental

Transferiu para um erlenmeyer de 125 mL dois gramas da amostra do óleo a ser analisada, adicionou ao recipiente 25 mL de solução neutra de éter etílico mais álcool etílico na proporção, em volume de 2:1 respectivamente. Adicionou à solução duas gotas de indicador fenolftaleína 1% e titulou com solução KOH 0,1 N até a predominância de uma coloração rósea. O índice de acidez é determinado como sendo a razão do volume de base gasto na titulação pela massa da amostra analisada.

$$a) \text{ Índice de acidez} = V \times f \times 5,61 / P$$

$$b) \% \text{ de ácido oléico} = V \times f \times 0,282 \times 100/P$$

V = volume em mL de KOH gasto na titulação

f = fator de correção da solução KOH

P = massa em gramas da amostra

5,61 = equivalente grama de KOH (solução 0,1N)

0,282 = equivalente grama do ácido oléico.

3.7.3. Determinação do índice de iodo (Wijs)

Procedimento experimental

Pesou aproximadamente 0,15 g a 0,20 g de amostra para o teste, com precisão de 0,001 g. colocou esta porção de amostra em um frasco de 500 mL e dissolveu, utilizando 20 mL de uma mistura de solventes preparada com volumes iguais de ciclohexano e ácido acético glacial. Após, adicionou exatamente 25 mL de reagente de Wijs, preparado com cloreto de iodo em ácido acético. Colocou o frasco no escuro por 1 hora, com tampa apropriada, posteriormente adicionou 20 mL de solução de iodeto de potássio 100 g.L⁻¹ e 150 mL de água. Titulou com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 mol. L⁻¹ até o desaparecimento total da cor amarela do iodo. Adicionou gotas de solução de amido 5 g.L⁻¹ e continuou a titulação até o desaparecimento total da cor azul depois de forte agitação. Um teste em branco foi realizado com a solução sem a amostra. O índice de iodo foi expresso em gramas de iodo/100 gramas de ácidos graxos da amostra. Os resultados foram obtidos através da equação abaixo.

$$I_{\text{iodo}} = (V_b - V_a) \cdot f \cdot 1,27 / m_{\text{amostra}}$$

I_{iodo} = índice de iodo

V_a = mL da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra.

V_b = mL da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco.

M_a = massa em gramas da amostra.

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio.

3.7.4. Determinação do índice de saponificação

Procedimento experimental

Pesou dois gramas de amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou, com auxílio de uma bureta, 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio preparada previamente depois de pesar 4 gramas de KOH transferiu para um balão volumétrico de 100 mL de capacidade e completou com água destilada. O erlenmeyer foi adaptado em aquecimento por refluxo. Aqueceu o líquido em ebulição branda por meia hora, aguardou a solução resfriar e, posteriormente adicionou duas gotas de fenolftaleína alcoólica a 1% e titulou com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da coloração rósea.

Realizou o mesmo procedimento descrito acima para uma branco à ser utilizado nos cálculos. A diferença entre os números de mL de ácido gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de KOH gasto na saponificação.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(V - v) \times f \times 28}{P}$$

$(V - v)$ = diferença entre o volume em mL de HCl gasto nas titulações

f = fator de correção

P = massa da amostra

28 = equivalente grama de KOH

3.7.5. Determinação do teor de água (Karl-Fischer)

Procedimento experimental

Em um erlenmeyer de 250 mL de capacidade adicionou 50 mL de metanol. O sistema foi fechado com tampa adaptada a uma bureta de 25 mL e submetido a uma agitação magnética suave. Adicionou-se reagente de Karl Fischer padronizado em quantidades apropriadas ao solvente. Adicionou-se cuidadosamente ao erlenmeyer uma massa de aproximadamente 2,0 g da amostra a ser analisada e titulou-se com reagente de Karl Fischer até o final. Os valores para o índice de água foram determinados de acordo com as normas NBR 11348-05 descrito pela Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT) e conforme tese de doutorado de Rodrigues (2007) que apresentam o método Karl Fischer para a determinação do teor de água.

Nota: faz-se necessário tampar rapidamente o tubo de entrada da amostra a fim de evitar a absorção de umidade atmosférica. Os resultados foram determinados pela equação abaixo.

$$E_{K.F} = (5,6 \cdot V_{KF} \cdot 100) / m_a$$

$E_{K.F}$ = equivalente em água do reagente de Karl Fischer, em mg/mL

5,6 mg = massa da água padronizada para cada mL de reagente de Karl Fischer

V_{KF} = Volume de Karl Fischer gasto na titulação

m_a = massa da amostra titulada em g

3.7.6. Determinação do índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido do óleo de baru foi feita baseada no método AOAC-965.33 descrito pela Association of Official Analytical Chemists.

Procedimento experimental

Pesou aproximadamente 5,0 g de óleo de baru em um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou 30 mL de uma mistura de ácido acético com clorofórmio com proporção 3:2 em volume nessa mesma ordem e agitou até a homogeneização do meio. Adicionou exatamente 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e aguardou pelo tempo de um minuto em local sob proteção da luminosidade. Adicionou 30 mL de água destilada titulou com solução de tiosulfato de sódio na concentração descrita. Adicionou sobre a

mistura de coloração alaranjada 0,5 mL de solução 1% de amido, previamente preparada, o que resultou na mudança da coloração de alaranjado para azul. Continuou a titulação como o tiosulfato até o desaparecimento da cor azul. Um ensaio em branco foi realizado em paralelo. Abaixo a fórmula expressa para calcular o índice de peróxido.

$$IP = (Vb - Va).N.f.1000/ma$$

IP: índice de peróxidos em meq /1000g de amostra de óleo.

Va: volume em ml da solução titulante gasta para a amostra de óleo

Vb: volume em ml da solução titulante gasta para a amostra do branco

ma : massa de amostra de óleo em gramas

N: Normalidade da solução titulante.

f: fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1N

3.7.7. Determinação do índice de refração

Procedimento experimental

Ajustou previamente o refratômetro de Abbé com água destilada (IR 20°C = 1,333). Colocou duas gotas de amostra entre os prismas e focalizou. A leitura na escala informou diretamente o índice de refração absoluto deu o índice de refração absoluto à temperatura do ambiente. Os prismas foram rigorosamente lavados com tolueno e acetona respectivamente e posteriormente secos com papel absorvente. O cálculo para a conversão do IR em função da diferença das temperaturas foram realizados como sugere Moretto, 1999 e está expresso abaixo.

Cálculo - 40 °C – Temperatura ambiente = T °C

- T °C x 0,000326 = y

Exemplo – Amostra que a 15 °C dê um IR = 1,4730

40 °C – 15 °C = 25 °C x 0,000362 = 0,0090

1,4730 – 0,090 = 1,4640

3.7.8. Determinação da viscosidade cinemática.

Procedimento experimental.

A viscosidade cinemática das amostras foi medida em viscosímetro do tipo Oswald de capilar 100 da marca Schott na temperatura de 40 °C mantida constante em um banho maria. A determinação da constante do aparelho foi calculada através do tempo de escoamento da água deionizada. Introduziu-se no equipamento 10,00 mL do líquido a ser determinado. Com o auxílio de um pipetador de borracha, promoveu-se a subida do líquido até cerca da metade do bulbo superior deixando-o escoar e medindo-se o tempo gasto para percorrer da primeira até a segunda marca no segundo bulbo. A constante do aparelho foi calculada através dos dados do tempo gasto pela água deionizada para percorrer todo o caminho pré-determinado. As medidas da viscosidade cinemática das amostras foram realizadas da mesma forma. O tempo de escoamento foi determinado por um cronômetro marca cronobio SW 2018.

3.7.9. Determinação do ponto de névoa.

Procedimento experimental.

Preparou um sistema composto de tubos de ensaio adaptados para introdução de um termômetro com capacidade de medir temperatura mínima de -10 °C. O bulbo do termômetro permaneceu introduzido no tubo de ensaio, que teve sua abertura totalmente vedada com uma mangueira de silicone com diâmetro da parte interna igual ao diâmetro do termômetro e diâmetro da parte externa com medida precisa para se encaixar no tubo de ensaio. Em um béquer intruduziu o sistema descrito acima imerso em solução 1:1 de éter etílico: acetona e gelo seco de forma a estabelecer uma faixa de temperatura ideal para o experimento. O ponto de névoa foi determinado após ser notado o primeiro indicio de turbidez da amostra analisada.

3.7.10. Determinação da estabilidade oxidativa.

Procedimento experimental

A determinação da estabilidade oxidativa foi realizada de acordo com a adaptação do método da AOCS 40, método recomendado Cd 12b-92. O procedimento de limpeza dos frascos e tubos do Rancimat utilizado foi criterioso para se evitar interferentes. As amostras foram analisadas sem nenhuma adição de antioxidantes. Realizaram-se as análises no equipamento Rancimat, modelo 873, em temperatura de 110 °C e taxa de insuflação de ar de 10 L/h. Foram pesados 4 g de amostras nos tubos do Rancimat. A oxidação foi realizada pela passagem de ar através da amostra analisada sob temperatura constante. Coletaram-se os produtos voláteis dispersos no ar em água deionizada. A determinação dos produtos voláteis se deu pela mudança da condutividade elétrica da água. Os compostos gerados se apresentaram por uma curva em que o período de indução pode ser calculado usando a intersecção da tangente de inclinação e a tangente nivelada à curva. O esquema básico de funcionamento do Rancimat conforme ilustrado na **Figura 7** consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante.

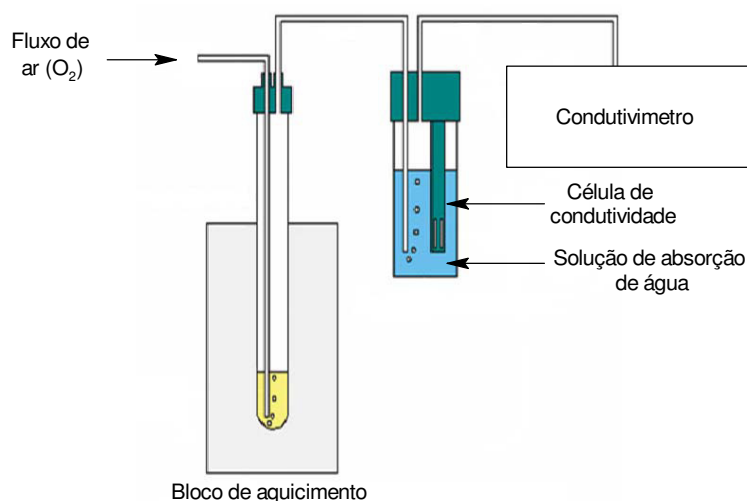


Figura 6. Esquema básico de funcionamento do Rancimat.

3.8. Determinação dos rendimentos e confirmação dos resultados

A verificação dos rendimentos reacionais da transesterificação dos óleos de baru foi realizada através de cromatografia de camada delgada e verificação de separação espontânea de fases.

A determinação dos rendimentos após análise cromatográfica (CCD) foi realizada pela medição dos percentuais em volumes (de fase contendo biodiesel e fase contendo glicerina), pelo balanço de massas das principais etapas do processo (do fruto ao biodiesel final).

A confirmação da obtenção de misturas de ésteres contidas no biodiesel de baru foi realizada através de análise de padrões de absorção em cromatografia gasosa e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3.8.1. Cromatografia de camada delgada – CCD

O monitoramento da reação e também a determinação do rendimento qualitativo das amostras foram realizados por cromatografia em camada delgada, utilizou-se para fins de comparações o óleo em relação aos intermediários e produtos. Os procedimentos foram empregados segundo Rodrigues, 2006 [7], utilizando hexano e acetato de etila como solvente (fase móvel). As amostras foram aplicadas em forma de gotículas, em placas cromatográficas de gel de sílica gel 60 ₂₅₄ Merk.

Procedimento experimental

Aplicou uma minúscula gota das amostras a serem analisadas, utilizando capilar de vidro específico para TLC a um centímetro da extremidade inferior da placa devidamente recordada com dimensões de 10 e 2 centímetros de comprimentos e largura respectivamente. Colocou a placa após aplicação das amostras em uma cuba contendo hexano e acetato de etila em proporções de 0,95/0,05 mL nesta mesma ordem e fechou a cuba para que o solvente não evaporasse. Aguardou o tempo necessário para que ocorresse o arraste dos componentes das amostras pela fase móvel até aproximadamente 1 cm da extremidade superior. Posteriormente introduziu a placa devidamente seca do solvente em uma cuba saturada de vapores de iodo ressublimado e aguardou até a revelação da placa cromatográfica.

3.8.2. Cromatografia gasosa

A análise do biodiesel (metílico e etílico) de baru por cromatografia gasosa foi realizada em cromatógrafo a gás HP MOD:CG 5890, série II.coluna: HP1 de 30 m (100% dimetilpolicil-hexano) 0,2mm de ângulo interno. Os tempos e respectivas seqüências de absorções foram comparados e analisados com dados da literatura. (equipamento utilizado mediante parceria com FFCLRP, campus da Universidade de São Paulo).

3.8.3. O balanço de massas das etapas de obtenção de biodiesel etílico de baru (do fruto ao biodiesel)

O balanço de massas das principais etapas de obtenção de biodiesel etílico de baru foi realizado através de medições de massa (realizadas em balança (marca Discovery), erro 0,1). Foram medidas as massas de: frutos, biomassa residual, amêndoas, óleo obtido com as extrações, reagentes envolvidos nos processos, fase contendo biodiesel, fase contendo glicerina, água de lavagem, resíduos e biodiesel final. Os valores determinados no balanço de massa foram distribuídos e descritos em fluxograma (**figura 9**).

3.8.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise do biodiesel (metílico e etílico) de baru foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho FTIR da marca Perkin Elmer, modelo 1430, (equipamento utilizado mediante parceria com FFCLP, campus da Universidade de São Paulo).

Na tabela **4** estão expressas as características físico-químicas determinadas para os óleo de baru neste trabalho, assim com seus significados e as normas utilizadas para as análises.

Tabela 4. Descrição das características físico-químicas determinadas para óleo e biodiesel e métodos (norma).

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	SIGNIFICADO	NORMA
Índice de acidez	Número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. Parâmetro que avalia o estado de conservação dos óleos e gorduras em termos de acidez devido a decomposição (oxidação e rancificação) de seus triglicerídeos.	AOAC – 940.28
Densidade relativa	Razão entre a massa e o volume de uma substância à determinadas temperatura e pressão comparados com a água (referencial)	AOAC – 920.212
Índice de refração	Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.	AOCS – Cc 7-25
Índice de iodo (Wijs)	Medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo	AOAC – 920.159
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	A viscosidade é uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre a outra.	ASTM – D 445.03
Ponto de névoa	Corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo ao sofrer queda de temperatura e influencia negativamente o sistema de armazenamento do óleo, bem como o sistema de transferência do recipiente do depósito da matéria prima para o reator.	ASTM – D2500-09
Teor de água (ppm)	Utilizado para a determinação do teor de água no óleo	NBR 113.48-05
Índice de peróxido	Medida do conteúdo do oxigênio reativo em termo de miliequivalentes de oxigênio por 100 g de gordura. O método determina em mols por 1000 g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio.	AOAC – 965.33
Índice de saponificação	Número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra.	AOCS – Cd 3-25
Estabilidade oxidativa	A estabilidade oxidativa determina a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é o tempo dado em horas entre o início da medição e o aumento brusco na formação dos produtos de oxidação.	EN - 14112

Capítulo 4. Discussão dos resultados

4.1. Determinações quantitativas realizadas com os frutos dos barueiro monitorados.

Os trabalhos realizados com os frutos de baru foram de grande relevância para obtenção de um conjunto de informações que pudessem dar suporte para a construção de um fluxograma de massas das principais etapas para a obtenção de biodiesel etílico de baru.

No que tange aos dados dos frutos de baru, pode-se dizer que a semente apresentou comprimento que varia de 1,5 a 3,5 cm (ANEXOS). Após a colheita obteve-se, por árvore monitorada, a média de 180 kg de frutos. Foram colhidos um total de 6920 frutos (2307 frutos (média)/árvore). Destes foi utilizado uma amostra de 50 frutos para a determinação dos valores (média) das massas das partes constituintes do fruto. Os 50 frutos foram distribuídos em 5 lotes de 10 frutos cada. Os resultados obtidos estão descritos na **Tabela 5**. Estes cinco lotes foram utilizados para determinar o valor da (média) da massa individual do fruto do baru de seus constituintes.

Tabela 5. Resultados encontrados para a determinação da massa da unidade do fruto de baru e seus constituintes.

LOTES ¹	MASSA (g) FRUTOS TOTAIS	MASSA (g) POLPA TOTAL	MASSA (g) LENHO TOTAL	MASSA (g) SEMENTES TOTAIS
1°	269,5	160,5	95,3	13,7
2°	268,5	158,8	95,5	13,2
3°	271,9	171,8	86,3	13,8
4°	255,4	155,8	86,7	12,9
5°	264,5	158,5	92,8	13,2
Média	265,9	161,1	91,3	13,4

UNIDADE DE FRUTO	MASSA (g) FRUTO	MASSA (g) POLPA	MASSA (g) LENHO	MASSA (g) SEMENTES
1	26,59	16,11	9,13	1,34

Conforme os resultados, obtivemos os valores (média) de: 26,59 g; 16,11 g; 9,13g e 1,34 g respectivamente para as massas do fruto inteiro, de massa de sua polpa, de seu lenho de sua amêndoa.

Conforme o procedimento de extração do óleo das amêndoas de baru, obtivemos 83 g de massa oleógena a partir de 215 g de massa de amêndoas pré-trituradas, o que

corresponde satisfatoriamente a 38,6% de massa oleógena. Os resultados de extração estão descritos na **tabela 6**.

Tabela 6. Massa de hexano gasto e óleo obtido.

	EXTRAÇÃO					
	1ª extração	2ª extração	3ª extração	4ª extração	5ª extração	Total
Hexano gasto (mL)	80	30	30	20	-	160
Óleo obtido (g)	40	20	15	8	-	83(38,6%)

Durante a colheita obteve-se uma media de 180 kg de frutos por árvore monitorada, isso proporcionou aproximadamente 9 kg de sementes, das quais 95% estavam sadias, o que resultaria aproximadamente 8 kg de sementes prontas para a extração do óleo. Quantitativamente (no que tange à produtividade) pode-se considerar o óleo de baru viável para a produção de biodiesel, pois o mesmo, possivelmente otimizando as 100 árvores por hectare oferece a produção de 350 kg de óleo por ano regular de produção de baru, resultado que se equipara com a soja que produz em media 360 kg/ha ano, sendo que a soja é uma oleaginosa que contém um intervalo de 18 a 20% de óleo. Fato ilustrado na **Tabela 7**.

Tabela 7. Principais vegetais oleaginosos e seu respectivo conteúdo de óleo.

MATERIAL OLEAGINOSO	CONTEÚDO ÓLEO (%)
Babaçu ¹	60-65
Gergelim ¹	50-55
Polpa de palma (dendê) ¹	45-50
Caroço de palma ¹	45-50
Amendoim ¹	45-50
Colza ¹	40-45
Girassol ¹	35-45
Baru*	38
Açafrão ¹	30-35
Oliva ¹	25-30
Algodão ¹	18-20
Soja ¹	18-20

¹Fonte. Moretto, 1998

*Conforme resultado obtido

4.2. Tratamento das sementes e extração do óleo

Para melhor extração e rendimento do óleo observou-se que as amêndoas de baru precisaram ser pré-trituradas e secas (70 °C). As massas utilizadas e o resultado do procedimento de secagem estão descritos na **Tabela 8**.

Tabela 8. Determinação de massa seca de amêndoas de baru pré-trituradas

TEMPO (minutos)	MASSA (gramas)
0	232,8
30	227,9
60	216,6
90	215,6
120	214,7
180	214

Conforme os resultados da desidratação de 232,8 g de massa de sementes de baru pré-trituradas obtiveram-se 214,0 g de massa seca, ou seja, um conteúdo de 18,8 g (8%) de umidade.

4.3. Determinações das características físico-químicas do óleo do baru

A determinação das características físico-químicas do óleo que será utilizado para a produção de biodiesel é de fundamental importância para a produção de biodiesel, pois através destas determinações poder-se-ão ser direcionadas adequadamente o caminho catalítico a ser utilizado na reação química.

Para o óleo de baru foram determinadas as características físico-químicas para: índice de acidez, densidade relativa, índice de refração, índice de iodo, viscosidade cinemática, ponto de nevoa, teor de água, índice de peróxido, índice de saponificação e estabilidade oxidativa.

4.3.1. Determinação da densidade relativa

Apesar da densidade relativa não estar dentro dos padrões de qualidade apresentados pela ASTM o valor mínimo para essa característica se relaciona com a obtenção de uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Existe também uma necessidade de prevenção da formação

de fumaça quando este motor operar com potencia máxima, o qual pode resultar em um aumento na razão de equivalência na câmara de combustão. Para a resolução brasileira e para a norma européia, os métodos de análise da densidade do biodiesel são os mesmos aplicados aos combustíveis cuja matéria prima é o petróleo. A norma européia estabelece valores de densidade entre 0,86 a 0,90 g.cm⁻³, a ANP que regulamenta a norma brasileira fixa uma faixa de valores de densidade entre 0,85 a 0,90 g.cm⁻³.

O intervalo de valores para a densidade relativa para o óleo de baru foi obtido à temperatura de 20 °C. O valor da densidade relativa encontrada bem como a densidade do óleo de soja e do óleo de amendoim está expresso na **tabela 9**.

Tabela 9. Valores para a densidade relativa.

Amostra do óleo	Densidade relativa a 20 °C
Óleo de baru	0,912 – 0,922
Óleo de soja	0,916 – 0,922
Óleo de amendoim	0,914 – 0,917

Os valores da densidade relativa para o óleo de baru estão bem próximos das densidades apresentadas pela ANVISA para os óleos de soja e amendoim.

4.3.2. Determinação do índice de acidez.

O índice de acidez é um dos dados mais importantes para se avaliar o estado de conservação dos óleos. Um processo de decomposição seja realizado por hidrólise, oxidação ou mesmo fermentação, normalmente altera a concentração do potencial hidrogeniônico. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é um forte indicio da presença de ácidos graxos livres. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra, podendo ser também determinado em solução normal por cento do ácido graxo principal, no caso do óleo de baru o ácido oléico. As determinações experimentais para o óleo de baru foram realizadas em triplicatas totalizando ensaios de nove amostras. Os volumes de solução 0,1 N de KOH resultaram em média 0,26 ml. O intervalo de acidez observado para o óleo de baru foi 0,69 – 0,83. O porcentual de ácido graxo livre foi determinado em função do ácido oléico (282 g/mol) e os intervalos dos resultados encontrados para o índice de AGL foram 3,4 – 4,1.

Os resultados do índice de acidez mostraram que o óleo de baru é favorável para a produção de biodiesel, uma vez que o limite estabelecido pelas normas vigentes é bem próximo. De acordo com os resultados obtidos o óleo de baru atende às condições para que a reação por catálise básica seja realizada, pois o limite recomendável para metanólise ou etanólise de até 5% de ácido graxo livre.

4.3.3. Determinação do índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo. Assim, numa molécula de triglicerídeos, com uma dupla ligação na cadeia hidrocarbonada do ácido oléico, absorverá 1/3 do iodo absorvido pela molécula, que apresente três duplas ligações na cadeia do ácido linolêico.

O índice de iodo representa uma verdadeira insaturação dos óleos ou dos ácidos graxos quando as duplas ligações não são “conjugadas” e nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos a adição de halogênio é incompleta, ou seja, não é quantitativa. Sob determinadas condições o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos. O número de gramas de iodo, portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação dos óleos extraídos com éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo; este valor também está relacionado com o método empregado na sua determinação.

Os valores para o índice de iodo para o óleo de baru, assim como para os óleos de soja e de amendoim para termos de comparações se encontram na **tabela 10**.

Tabela 10. Valores para índice de iodo

Amostra do óleo	Índice de iodo mg I/100 g óleo
Óleo de baru	85,2 – 91,6
Óleo de soja	120 – 143
Óleo de amendoim	80 - 106

O índice de iodo para o óleo de baru se apresenta bem aproximado do índice de iodo para o óleo de amendoim. Fato compreendido, pois ambos os óleos são bem semelhantes no que se refere ao grau de insaturação.

4.3.4. Determinação do índice de saponificação

Quando um óleo é aquecido com solução aquosa de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões) de acordo com a reação expressa na **figura 7**.

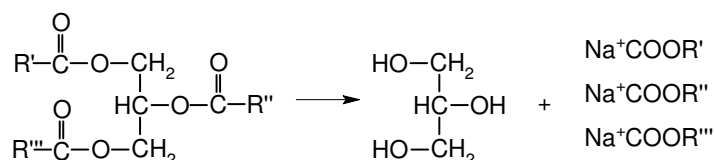


Figura 7. Reação de formação do glicerol.

Índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra. O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. É importante, para demonstrar a presença de óleos de alta proporção de ácido graxo de baixo peso molecular em misturas com outros óleos. O índice de saponificação dos glicerídeos neutros varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação. O índice de saponificação determinado para o óleo de baru foi 180 mg KOH/g_(óleo).

Tabela 11. Valores para o índice de saponificação

Amostra do óleo	Índice de saponificação mg KOH/100 g óleo
Óleo de baru	180 – 182
Óleo de soja	189 - 195
Óleo de amendoim	187 - 196

4.3.5. Determinação do teor de água

A determinação para o teor de água foi realizada de acordo com o método de Karl Fischer de para o óleo de baru. A verificação teve como objetivo avaliar a condição do óleo para a obtenção dos ésteres através da reação de transesterificação. Após a extração

do óleo e a secagem do mesmo realizou o procedimento através de titulação. Os teores de água observados (1546 ppm) se encontram acima do limite máximo permitido pela ANP que é de 500 ppm necessitando, assim de correções no método de secagem do óleo para futuras extrações.

4.3.6. Determinação do índice de peróxido

Devido à ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que será titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. O índice de peróxido é a medida do conteúdo do oxigênio reativo em termo de miliequivalentes de oxigênio por 100 g de gordura. O método determina em mols por 1000 g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras. Os valores determinados foram obtidos através de titulações em triplicata. Para o óleo extraído das amêndoas do baru os valores para o índice de peróxido apresentam um intervalo entre (4 – 6) meq/1000g. Estes resultados demonstraram que o índice de peróxido no óleo de baru atende, satisfatoriamente, ao índice estabelecido pela ANVISA para óleos com qualidade refino, que é da ordem de 10 meq/100g_{óleo}. Outros resultados para outras amostras de óleo de baru foram encontrados bem acima do índice estabelecido, sendo na ordem de 60–70, sendo que tais resultados se mostram absolutamente compreendidos já que o óleo utilizado para a caracterização datava mais de cinco anos de armazenamento.

4.3.7. Determinação do índice de refração.

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Este método é aplicável a todos os óleos. Os óleos possuem poderes de refrigerências diferentes e de acordo com sua natureza, desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessa. O índice de refração, tanto para óleos como para gorduras, são indicados à temperatura de 40 °C. O índice de refração aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonada e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos.

Tabela 12. Valores para o índice de refração

Amostra do óleo	Índice de refração 25 °C
Óleo de baru	1,472 – 1,475
Óleo de soja	1,466 – 1,470
Óleo de amendoim	1,460 – 1,465

Os valores determinados para o IR se mostraram bem próximos dos valores estabelecidos pela ANVISA para os óleos de amendoim e de soja.

4.3.8. Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade é uma medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre a outra. Nos óleos a viscosidade cinemática aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta o grau de insaturação.

A viscosidade cinemática afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar tais problemas. A viscosidade de óleos transesterificados, isto é, biodiesel, é aproximadamente uma ordem de magnitude inferior àquela do óleo vegetal de origem. Fatores como a configuração de duplas ligações, influenciam a viscosidade, sendo que duplas ligações em configuração cis apresentam viscosidade inferior à da configuração trans, enquanto a posição das duplas ligações tem menor efeito sobre a viscosidade. A viscosidade cinemática 40 °C, encontrada para o óleo de baru foi 35,4 cSt.

4.3.9. Determinação do ponto de névoa.

O ponto de névoa corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo ao sofrer queda de temperatura e influencia negativamente o sistema de armazenamento do óleo, bem como o sistema de transferência do recipiente do depósito da matéria prima para o reator. Esses problemas indesejáveis ocorrem, sobretudo se a região que produz o biodiesel apresenta baixas temperaturas. Todos os óleos vegetais até hoje investigados apresentam ponto de névoa superior ao do óleo diesel convencional. Se o óleo utilizado para a obtenção do biodiesel possui o ponto de névoa elevado então é necessário

submeter o óleo a um sistema de aquecimento, processo que se torna dispendioso, o que inviabiliza a produção. A determinação do ponto de névoa do óleo é de suma importância principalmente em regiões de clima muito frio. O ponto de névoa para o óleo de baru (8 °C) mostrou valor bastante satisfatório, levando em conta o clima tropical que predomina no Brasil, não necessitando de tanque com aquecimento, para a maioria das regiões brasileiras

4.3.10. Determinação da estabilidade oxidativa.

Os óleos por serem constituídos de ácidos graxos de cadeias saturadas e também de cadeias insaturadas, quando submetidos a longos períodos de armazenamento e expostos ao calor e ao ar, sob presença de traços de metais e peróxidos podem favorecer processos oxidativos e afetar a qualidade da matéria prima para a obtenção do biodiesel. A estabilidade oxidativa do óleo depende evidentemente das proporções diferentes de ácidos graxos saturados e insaturados presentes em sua constituição. Os ácidos graxos de cadeias insaturadas, geralmente são mais sensíveis à ação oxidativa. Para determinar a estabilidade oxidativa dos óleos a ANP adota o método de oxidação acelerada provocada pelo equipamento Rancimat, estabelecido pela Norma Européia EN 14112, descrito no item 3.6.10. Os valores da estabilidade oxidativa encontrados para o óleo de baru e o óleo de girassol (controle) estão expressos **na tabela 13**.

Tabela 13. Valores para a estabilidade oxidativa realizada à 110 °C.

Amostra analisada	Tempo de indução (horas)
Óleo de girassol (controle)	3,38
Óleo de baru	4,39

De acordo com a **tabela 16** a amostra de óleo de baru apresentou um maior tempo de indução, seguida pela amostra de controle. O resultado obtido com o teste de Rancimat apresenta-se bastante satisfatório, pois o óleo utilizado para o controle é o óleo comercial de girassol refinado. A **figura 8** contém os gráficos para os óleos submetidos ao teste do Rancimat.

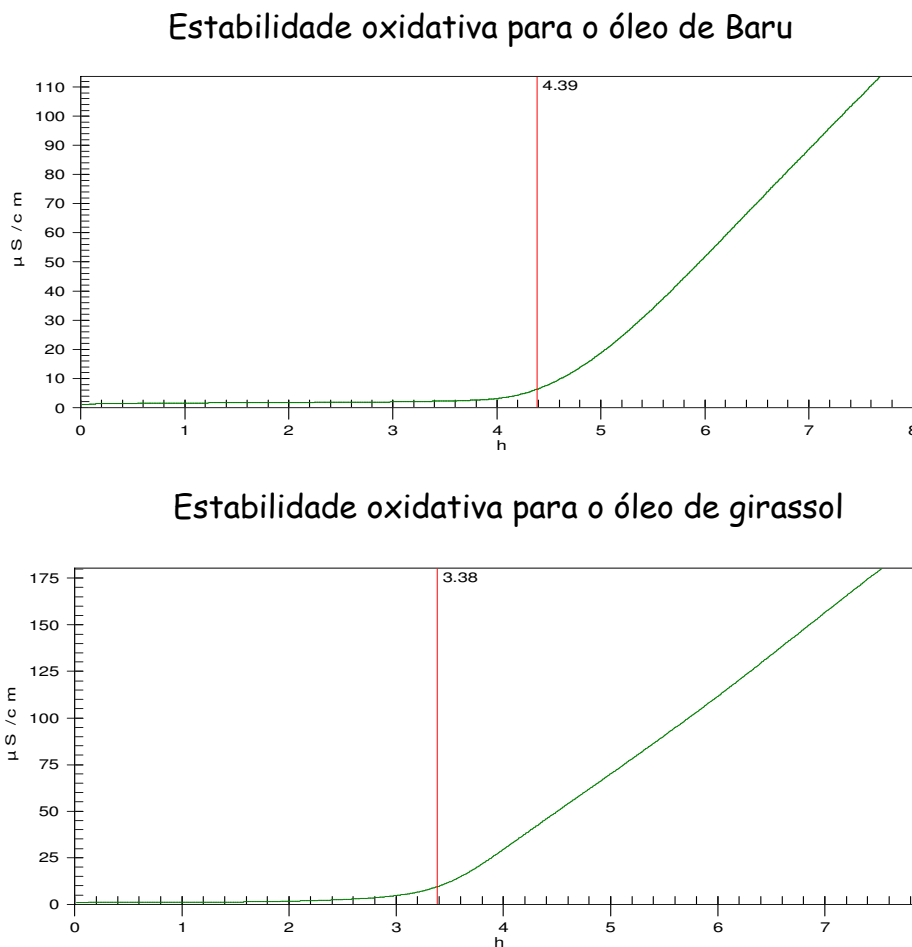


Figura 8. Comparação entre os valores da estabilidade oxidativa determinadas para os óleos de baru e girassol.

4.4. Reação de transesterificação e rendimento dos ésteres.

Considerando-se, relativamente reduzidos os teores de acidez e água nas amostras de óleo de amêndoas de baru obtidas no processo de extração, estes foram submetidos a produção de biodiesel por transesterificação alcalina (KOH).

As proporções entre os produtos (fase com biodiesel/fase com glicerina) obtidas foram de 83% / 17% e 75% / 25% em volumes, respectivamente para metanólise e etanólise. Após a lavagem da fase contendo biodiesel observou-se uma redução de volume 8% a 10% em ambas as catálises, os quais correspondem conseqüentemente ao excesso de solvente e impurezas.

4.5. Monitoramento da reação de transesterificação por CCD

Após a realização adequada da calibração do solvente para a separação das amostras originadas do óleo de baru iniciou-se a reação de transesterificação através da técnica da cromatografia de camada delgada. A figura abaixo expressa a análise por cromatografia de camada delgada para o monitoramento (período de 24 min.) da reação de transesterificação de óleo de baru via rota metílica. Pode-se observar que no tempo 21 min já se verifica um excelente rendimento em ésteres metílicos de baru.

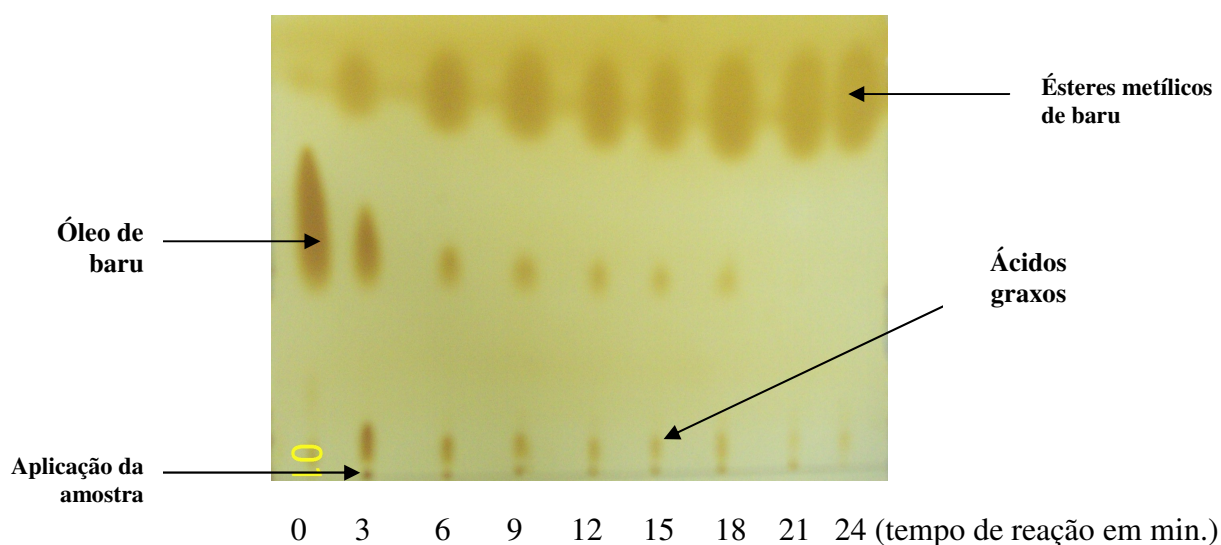


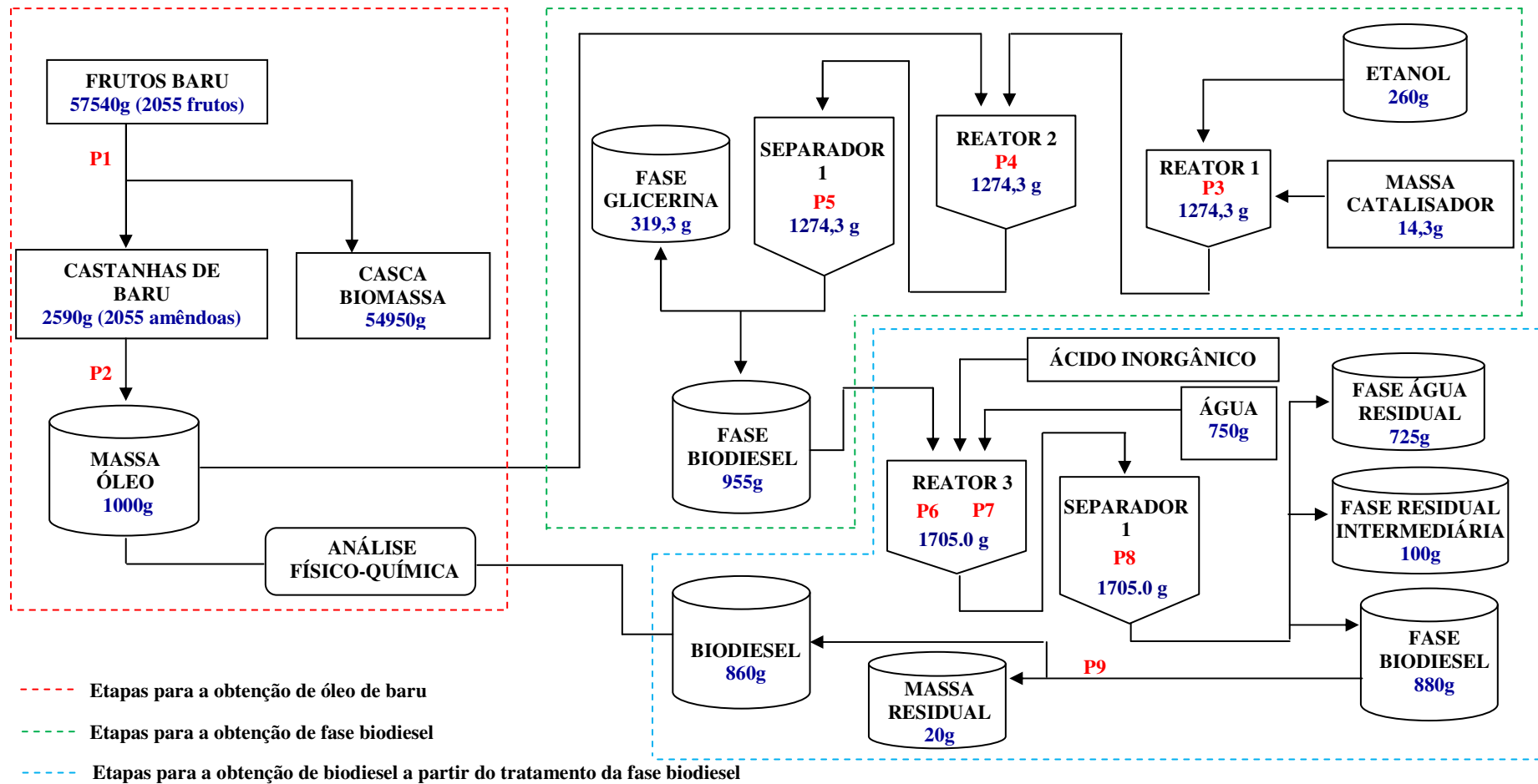
Figura 9. Resultados para cromatográfica de camada delgada para o monitoramento da reação de transesterificação, via rota metílica, de óleo de baru.

4.6. Determinação dos rendimentos por balanço de massa das principais etapas do processo de obtenção de biodiesel etílico de baru (dos frutos ao biodiesel final)

No fluxograma apresentado na **figura 10** estão descritos os valores para o balanço de massas das principais etapas realizadas para a obtenção de biodiesel de baru. Conforme os resultados, a partir da matéria prima inicial, um produtor poderá utilizar uma colheita de 57540g (2055 frutos) de frutos de baru, dos quais podem ser obtidos 2590g de amêndoas (2055 amêndoas). Após o tratamento das amêndoas, considerando-se a retirada

de biomassa (54950g) e conseqüente e separação das amêndoas, pré-trituração e extração, podem ser obtidos 1000g de óleo de baru (massa seca). A pré-trituração das amêndoas de baru foi realizada com facilidade, uma vez que, suas amêndoas apresentam uma considerável maciez à compressão. Para a obtenção de biodiesel a massa de 1000g de óleo de baru foi submetida a reação de transesterificação em reator (**REATOR 2**) com alcóxido formado a partir de 260g de etanol e 14,3g de hidróxido de sódio (no **REATOR 1**) . Estes valores correspondem, respectivamente; a 26% e 1,46% da massa oléogena. Após a ocorrência de reação favorável (verificada por CCD) o conteúdo do **REATOR 2** foi adicionado no separador. A separação das fases biodiesel – glicerina ocorreu de forma espontânea resultando em 319g de fase contendo a glicerina e 955g de fase contendo biodiesel. Para o tratamento da fase biodiesel foram utilizados ácido inorgânico, para proporcionar a neutralização do sistema, e 750g de água, subdivididos em sequência 3 x 250g para lavagem e retirada dos sais formados. Após a adição de ácido e água (**REATOR 3**) o sistema resultou (após separação espontânea) em 725g de água residual, 60g de fase contendo intermediários (emulsificados) e 880g de fase neutralizada e lavada, contendo 880g de biodiesel. Esta fase contendo biodiesel foi submetida a tratamento de refino com 5% de sílica como componente secante. Após o refino obteve-se 860g de biodiesel e 20g de massa residual. O rendimento em massa de biodiesel correspondeu a 88% da massa de óleo inicial. O valor do teor de água determinado (420ppm) foi considerado como um bom resultado para verificar a eficiência do tratamento com sílica. O período de separação espontânea em separadores 1 e 2 foram respectivamente de 50 min e 30 min (para cada adição de água).

Figura 10. Fluxograma do balanço de massa das etapas envolvidas na etanolíse.



P1= separação artesanal ou mecânica, **P2**= pré-trituração, desidratação, extração mecânica ou por solvente, **P3**= reação de formação de alcóxido em excesso de etanol, **P4**= reação de transesterificação, **P5**= separação de fases, **P6**= reação de neutralização, **P7**= adição de água e agitação, **P8**= separação de fases, **P9**= refino

4.7. Características físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos de baru

As comparações dos valores dos resultados obtidos para as determinações das características físico-químicas do B100 (etílico e metílico) de baru com as especificações nacionais (ANP) e internacionais (ASTM e prEN 14214) estão descritos na **Tabela 14**.

Tabela 14 Comparações das características físico-químicas dos ésteres de baru com normas vigentes.

CARACTERÍSTICA				B100	B100
FÍSICO-QUÍMICA	ANP	ASTM	prEN 14214	ETÍLICO DE BARU	METILÍCO DE BARU
Índice de acidez mgKOH/g _{amostra}	-	0,8	0,5	0,420	0,295
Índice de refração	-	-	-	1,4499	1,4495
Índice de iodo wijs g/100g _{amostra}	-	-	120	62,26	63,4
Densidade relativa 20 °C	820-865	-	860-900	0,878	0,875
Teor de água (ppm)	500	500	500	420	342
Índice de peróxido meq/kg _{amostra}	-	-	-	3	4
Viscosidade cinemática 40 °C (cSt)	-	-	1,9-6,0	3,20	2,91
Ponto de névoa °C	-	19	-	19	19
Estabilidade oxidativa (hora) a 110 °C, min	-	6	6	1,33	1,73

As características físico-químicas do biodiesel (metílico e etílico) de baru foram determinadas para o B100 e para as misturas (diesel/biodiesel) B5, B10, B15, B20 e B30; sendo o B5 correspondente à mistura vigente em mercado nacional (nos postos de combustíveis). No Brasil, as resoluções ANP Nº. 7 de 19/03/2008 estabelece a especificação do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel. As misturas subseqüentes foram obtidas por misturas proporcionais de B100 de baru com o B5 (comercial).

4.7.1. Determinação da densidade relativa

Os ensaios realizados para a determinação da densidade relativa a 20 °C dos ésteres etílicos e ésteres metílicos apresentaram densidades de 0,878 e 0,875 respectivamente. As misturas dos ésteres com o diesel proporcionaram os resultados descritos abaixo.

Para as misturas etílicas: $0,866 \pm 0,002$ (B5); $0,870 \pm 0,001$ (B10); $0,872 \pm 0,003$ (B15); $0,873 \pm 0,001$ (B20); $0,874 \pm 0,002$ (B30) e $0,878 \pm 0,001$ (B100).

Para as misturas metílicas: $0,866 \pm 0,005$ (B5); $0,869 \pm 0,004$ (B10); $0,870 \pm 0,003$ (B15); $0,871 \pm 0,004$ (B20); $0,872 \pm 0,003$ (B30) e $0,875 \pm 0,005$ (B100).

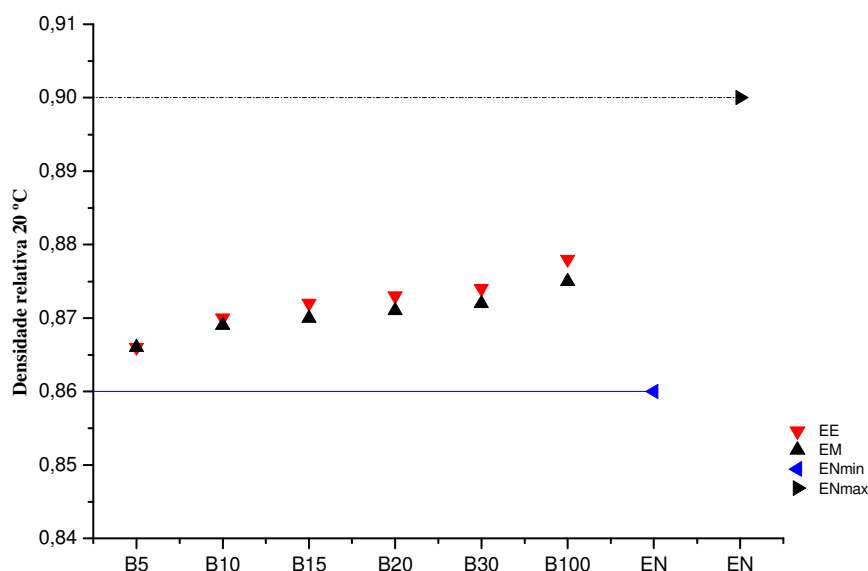


Figura 11. Valores para o índice de densidade relativa.

Verificou-se que todos os resultados obtidos através dos ensaios o biodiesel e suas respectivas misturas se mostraram plenamente dentro do intervalo de limites estabelecidos pela Norma Européia.

4.7.2. Determinação do índice de acidez

O volume (média) de solução 0,1 N de KOH para consumido da titulação para determinar o *índice de acidez* foi de 0,15 mL o que resultou em índice de acidez para os ésteres metílicos e etílicos respectivamente de 0,295 e 0,420 mg KOH/g amostra.

Os valores do índice de acidez obtido para os ésteres e suas respectivas misturas se encontram expressos no gráfico seguinte.

Para as misturas etílicas: $0,278 \pm 0,005$ (B5); $0,310 \pm 0,001$ (B10); $0,310 \pm 0,002$ (B15); $0,320 \pm 0,003$ (B20); $0,320 \pm 0,001$ (B30) e $0,420 \pm 0,004$ (B100).

Para as misturas metílicas: $0,278 \pm 0,003$ (B5); $0,280 \pm 0,001$ (B10); $0,280 \pm 0,005$ (B15); $0,283 \pm 0,003$ (B20); $0,285 \pm 0,002$ (B30) e $0,295 \pm 0,004$ (B100).

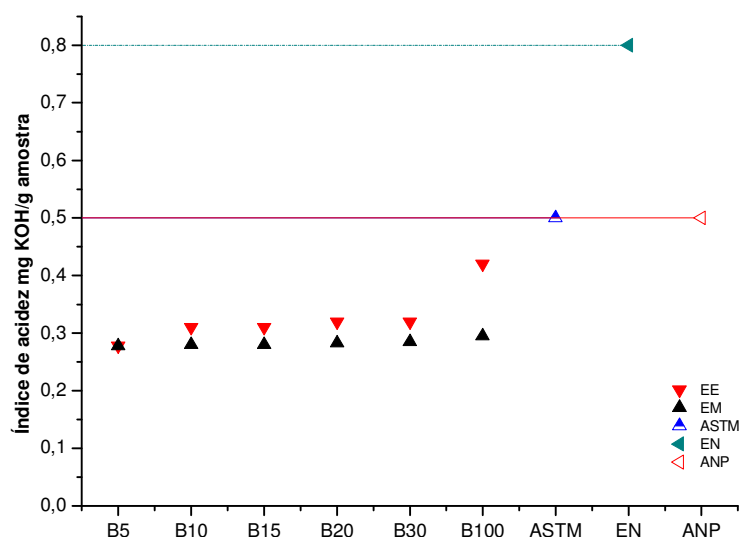


Figura 12. Valores para o índice de acidez.

Os valores para o índice de acidez dos ésteres e suas misturas atendem satisfatoriamente às normas vigentes no Brasil para os combustíveis que alimentam os motores de combustão por compressão, pois todos os valores estão abaixo dos limites máximo permitidos.

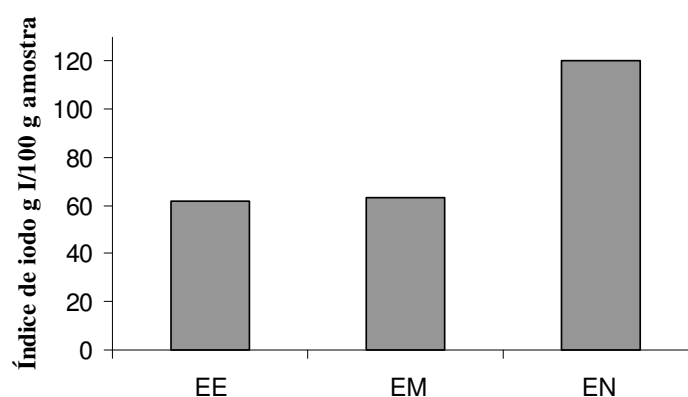
4.7.3. Determinação do índice de iodo.

Os valores do índice de iodo encontrado para os ésteres etílicos e metílicos, respectivamente obtidos a partir do óleo de baru estão expressos na **tabela 15**.

Tabela 15. Valores para o índice de iodo.

Amostra	Índice de acidez g iodo/100 g (mostra)
Éster etílico	61,32 – 63,20
Éster metílico	62,60 – 64,20
Limite prEn 14214	120

Os resultados do índice de iodo para os ésteres etílicos metílicos e obtidos a partir do óleo de baru se mostraram de acordo com as especificações europeias prEN 14214 que estabelece limite máximo de 120 g de iodo para 100 g da amostra.

**Figura 13. Valores para o índice de iodo.**

4.7.4. Determinação do índice de refração.

Logo abaixo, na **figura 14** se encontram os valores para o índice de refração para os ésteres etílicos e ésteres metílicos e suas respectivas misturas.

Para as misturas etílicas: $1,4706 \pm 0.0002$ (B5); $1,4699 \pm 0.0005$ (B10); $1,4692 \pm 0.0003$ (B15); $1,4679 \pm 0.0002$ (B20); $1,4649 \pm 0.0001$ (B30) e $1,4499 \pm 0.0004$ (B100).

Para as misturas metílicas: $1,4702 \pm 0.0003$ (B5); $1,4692 \pm 0.0005$ (B10); $1,4683 \pm 0.0003$ (B15); $1,4678 \pm 0.0002$ (B20); $1,4647 \pm 0.0002$ (B30) e $1,4495 \pm 0.0005$ (B100).

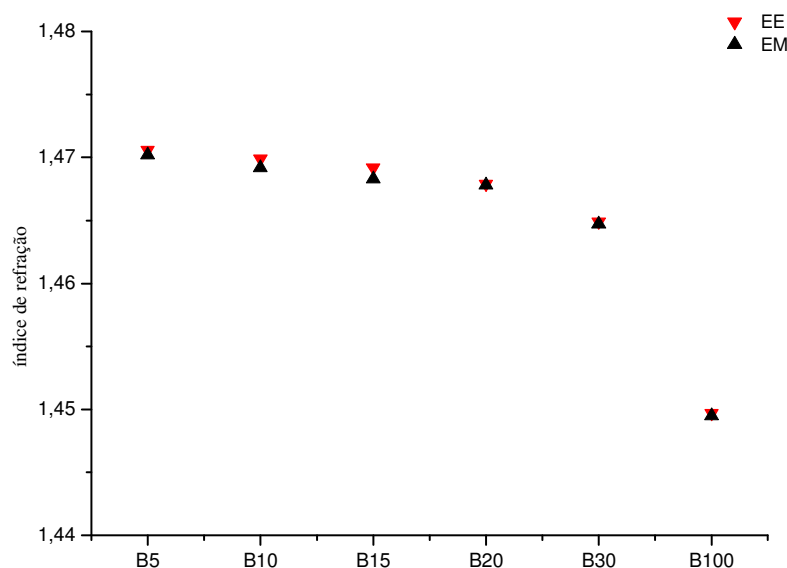


Figura 14. Valores para o índice de refração.

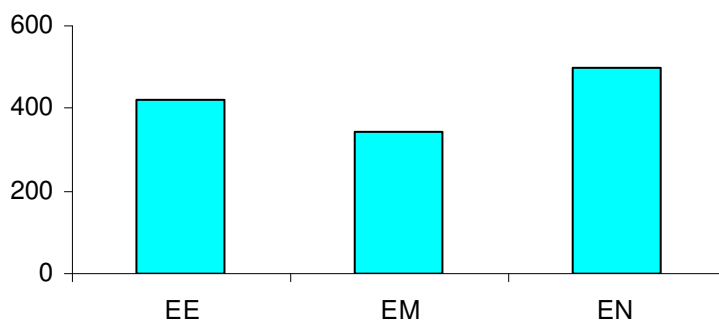
Os valores do índice de refração para as misturas dos ésteres de baru não se diferem muito em comparação aos B100.

4.7.5. Determinação do teor de água (Karl-Fischer)

A água promove a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres além de estar associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem e deposição de sedimentos. O teor de água no biodiesel deverá ser realizado após a produção e refino do biodiesel e monitorado durante o armazenamento. Os valores para o teor de água dos ésteres (etílicos e metílicos) de baru estão expressos na tabela 11. Conforme os resultados, o processo utilizado para a secagem do biodiesel de baru foi considerado positivo, uma vez que os valores de 420 e 342 ppm encontram-se dentro das especificações, cujo limite máximo é 500 ppm. A **tabela 16** expressa os valores do índice de água.

Tabela 16. Valores para os teores de água

Amostra	Teor de água (ppm)
Éster etílico	420
Éster metílico	342
Limite prEn 14214	500

**Figura 15. Valores do teor de água.**

A Norma Européia estabelece o limite máximo de 500 ppm de água no biodiesel, sendo assim os ésteres de baru atendem a esta exigência, a **figura 15** expressa o teor de água para os ésteres etílicos de 420 ppm e 342 ppm para os ésteres metílicos.

4.7.6. Determinação do índice de peróxido.

Tabela 17. Valores para o índice de peróxidos.

Amostra	Teor de água (meq/kg óleo)
Éster etílico	3
Éster metílico	4
Óleo de baru	6

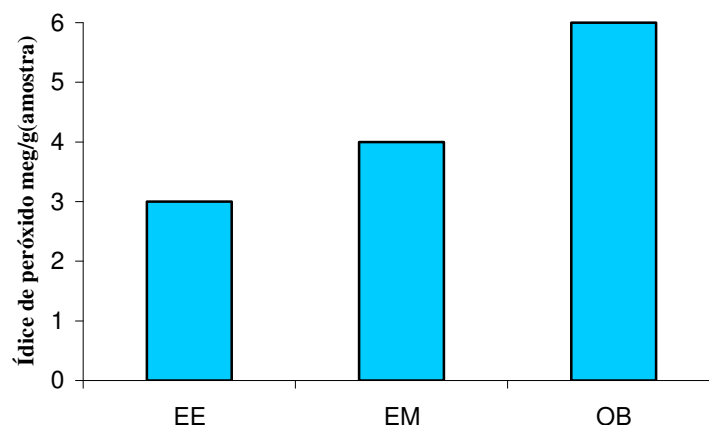


Figura 16. Valores do índice de peróxido.

Os valores do índice de peróxido para os ésteres etílicos e metílicos de baru se mostraram abaixo do valor para o óleo (matéria prima) e se apresenta extremamente satisfatório quando se espera uma boa conservação dos combustíveis.

4.7.7. Determinação da viscosidade cinemática.

Os valores para a viscosidade cinemática para os ésteres etílicos e metílicos do óleo de baru, assim como suas misturas se encontram expressos na **figura 17**.

Para as misturas etílicas: $1,90 \pm 0,02$ (B5); $1,96 \pm 0,05$ (B10); $1,99 \pm 0,03$ (B15); $2,01 \pm 0,02$ (B20); $2,08 \pm 0,01$ (B30) e $3,20 \pm 0,04$ (B100).

Para as misturas metílicas: $1,90 \pm 0,03$ (B5); $1,91 \pm 0,05$ (B10); $1,92 \pm 0,03$ (B15); $1,94 \pm 0,02$ (B20); $2,03 \pm 0,02$ (B30) e $2,91 \pm 0,05$ (B100).

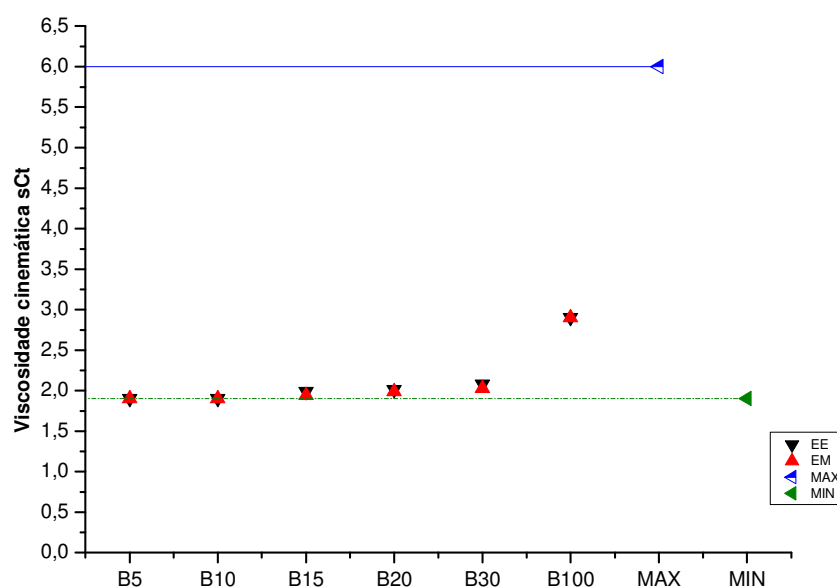


Figura 17. Valores para a viscosidade cinemática

As especificações vigentes no Brasil que determinam os limites para a viscosidade cinemática para o biodiesel estabelece o mínimo de 1,9 e o máximo de 6,0 sCt, sendo assim as misturas B5 – B30 apresentam valores bem próximos do limite mínimo, porém todos os valores atendem as especificações oficiais.

4.7.8. Determinação do ponto de névoa.

Os valores do ponto de névoa determinado para o biodiesel etílico e metílico do óleo de baru, assim como suas respectivas misturas estão relacionados abaixo.

Para as misturas etílicas: -3 ± 1 (B5); 0 ± 1 (B10); 1 ± 1 (B15); 2 ± 1 (B20); 7 ± 1 (B30).

19 ± 1 (B100)

Para as misturas metílicas: -3 ± 1 (B5); -2 ± 1 (B10); -1 ± 1 (B15); 1 ± 1 (B20); 6 ± 1 (B30).

19 ± 1 (B100)

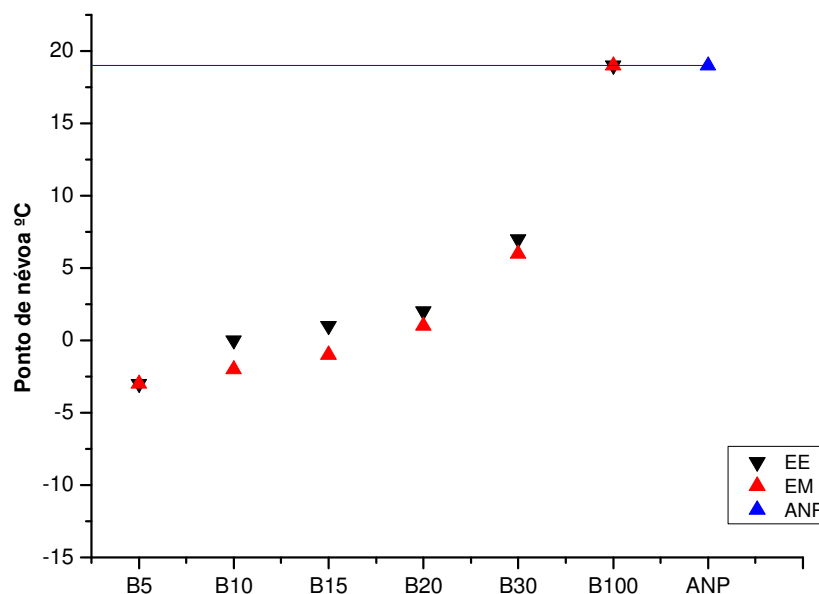


Figura 18. Valores para o ponto de névoa

O biodiesel etílico e metílico do óleo de baru apresentou valores para o ponto de névoa no limite máximo da especificação da ANP, o que pode ocasionar problemas no armazenamento do mesmo, principalmente nos estados brasileiros onde o clima possui temperaturas baixas, por exemplo, o Rio Grande do Sul. Para as misturas dos ésteres ao diesel mineral a temperatura para o ponto de névoa se mostraram bastante satisfatória, dados observados na **figura 18**.

4.7.9. Determinação da estabilidade oxidativa.

A **figura 19** informa que no tempo de indução determinado no teste de Rancimat para o biodiesel etílico de baru é de 1,33 h período em que se dá liberação de produtos voláteis oxidantes. O tempo de indução para o biodiesel metílico de baru é de 1,73 h.

Estes resultados são plenamente satisfatórios para a valorização do biodiesel de baru em virtude sua integridade molecular frente a situações de armazenamento e possíveis contatos (em transporte) com componentes oxidantes.

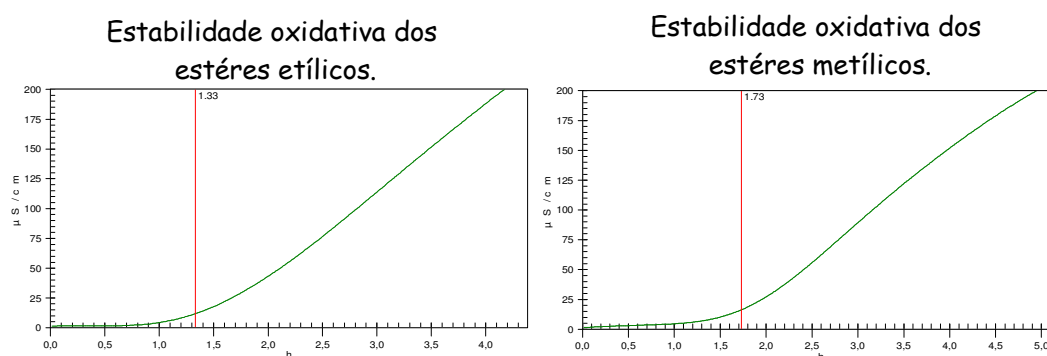


Figura 19. Valores para a estabilidade oxidativa.

Pelo fato de o óleo de baru ser altamente instaurado, a reação de transesterificação a partir deste óleo produz ésteres de alto índice de instauração e leva o biodiesel de baru a ter uma baixa estabilidade oxidativa, pois a oxidação do biodiesel está diretamente ligada a insaturação da cadeia carbônica. As normas vigentes no Brasil determinam um tempo mínimo de indução, para realizar a oxidação acelerada em 6 horas, portanto para ésteres de baru seriam necessárias as misturas de aditivos antioxidantes.

4.8. Análises cromatográficas.

4.8.1. Cromatografia de camada delgada – CCD

A cromatografia de camada delgada foi utilizada com o objetivo de monitorar as reações durante suas realizações e também avaliar o a eficácia do procedimento reacional, pois a separação dos componentes das espécies analisadas nos oferece informações referentes á transformação dos reagentes em produtos. Os resultados para a CCD estão descritos na **figura 20**.

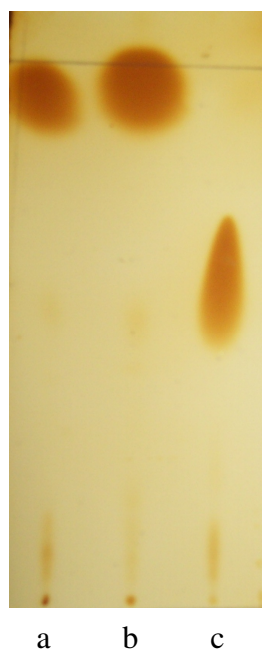


Figura 20. Cromatografia de camada delgada

Para: (a) biodiesel etílico de baru, (b) biodiesel metílico de baru, (c) óleo de baru.

Para a fase móvel foi utilizada como fase móvel: mistura de hexano e acetato de etila, em proporção respectiva de 0,95/0,05.

4.8.2. Cromatografia gasosa e CG.

A análise cromatográfica (por CG) do biodiesel de baru (ésteres etílicos e metílicos) foi realizada após o refino no biodiesel.

Os valores para os tempos de retenção em sua seqüência na coluna no cromatograma foram associados e comparados com dados da literatura. Conforme estes estudos constataram-se as seguintes identificações: **A) ésteres metílicos:** 3,636 minutos – palmitato de metila; 5,755 minutos – oleato de metila; 7,258 minutos – araquidato de metila; 8,831 minutos – behenato de metila; 10,336 minutos – lignocerato de metila, **B) ésteres etílicos :** 9.313 minutos – palmitato de etila; 11.296 minutos – oleato de etila; 12.731 minutos – araquidoato de etila; 14.303 minutos – behenoato de etila; 15.739 minutos – lignocereato de etila.

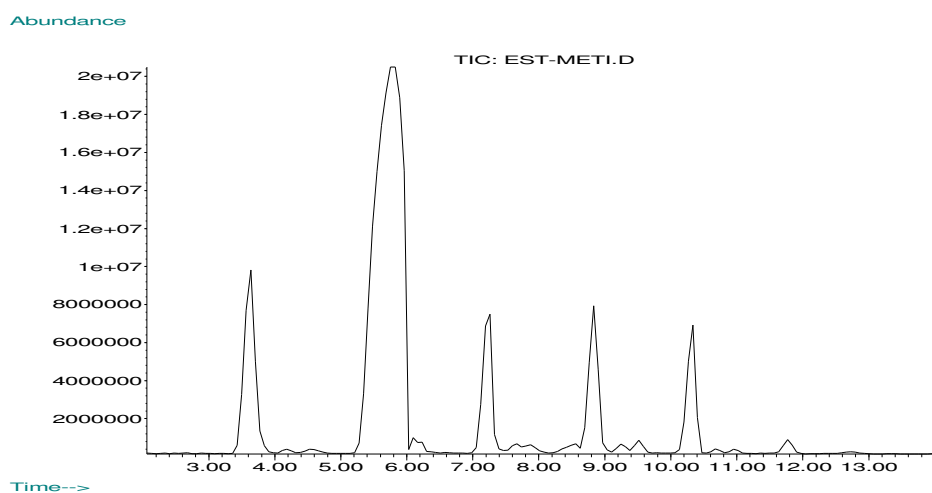


Figura 21. Cromatograma dos ésteres metílicos .

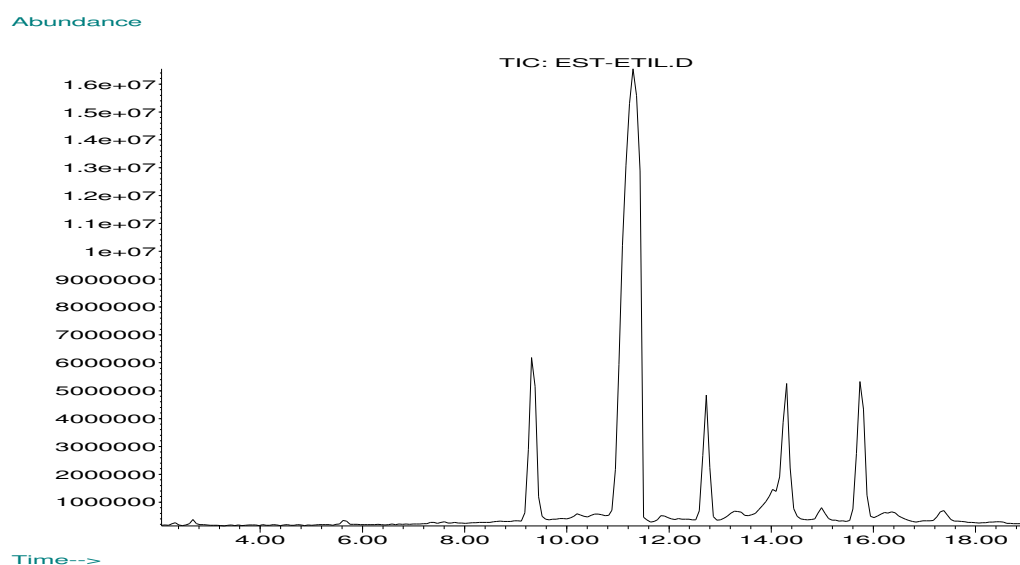


Figura 22. Cromatograma dos ésteres etílicos.

4.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foram realizadas análises com espectroscopia de absorção atômica na região do infravermelho para os ésteres metílicos e etílicos do óleo de baru a fim de verificar suas respectivas absorções, para comprovações dos resultados obtidos.

A **figura 23** apresenta os espectros de absorção na região de infravermelho do biodiesel metílico do óleo de baru.

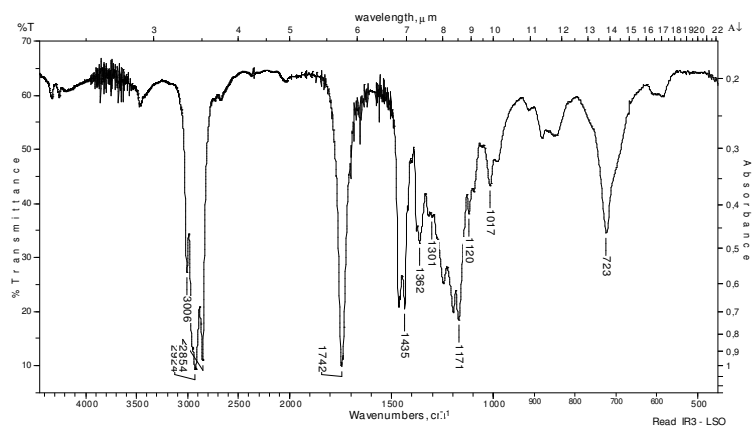


Figura 23. Espectro na região do infravermelho do biodiesel metílico do óleo de baru.

Nos espectros acima se verifica a presença de bandas de absorções médias nas deformações axiais de C-H, próximos a 3000 cm^{-1} , em 1742 cm^{-1} a banda da carbonila, absorções próximas a 1171 cm^{-1} referentes a C – O, região próxima a 1435 cm^{-1} referente a geometria angular de C-H e região próximo a 723 cm^{-1} , referente à deformação angular $-\text{CH}_2-$ assimétrico.

A **Figura 24** apresenta os espectros de absorção na região de infravermelho do biodiesel etílico do óleo de baru.

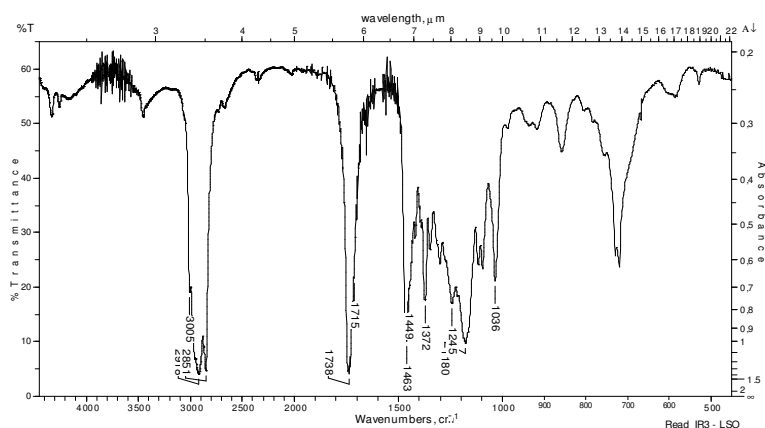


Figura 24. Espectro na região do infravermelho do biodiesel etílico do óleo de baru.

Verifica-se nestes espectros a presença de bandas de absorções médias axiais de C–O entre 1170 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} referentes aos ésteres, absorções próximas a 750 cm^{-1} referentes aos grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ e absorções em banda próxima a 1750 referentes à carbonila.

Capítulo 5. Conclusões e sugestões

De acordo com as características físico-químicas determinadas para o óleo extraído das amêndoas do *Dipterix alata vog* (baru) concluiu-se que o óleo de baru pode ser considerado uma matéria prima adequada para a produção de biodiesel. Os valores encontrados pela realização das análises se mostraram favoráveis para que se cumprissem os objetivos deste trabalho. Com um alto teor de lipídeos (aproximadamente 39%) esta oleaginosa coloca-se entre as matérias primas vegetais de grande produtividade. Sua estabilidade oxidativa determinada pelo índice de peróxido com intervalo entre 6-8 se mostra primordialmente adequado para suportar um longo período de armazenamento, o tempo de indução (4,38 h) encontrado pela análise do Rancimat demonstra que sua estabilidade oxidativa se encontra acima, inclusive do óleo comercial de girassol, que foi usado como controle para durante a análise, item favorável e uma vez que a tolerância à degradação oxidativa que é um dos maiores problemas apresentados nas matérias primas destinadas à transesterificação. O alto índice de saponificação permitiu realizar o cálculo que informa a alta concentração de ésteres presente nas amostras analisadas. Com relação aos ésteres produzidos o índice de acidez se apresentou abaixo do limite máximo especificado pelas normas vigentes, quando se realizou a determinação das misturas notou que a acidez foi reduzida para valores bem abaixo do máximo permitido. Outras características como: densidade relativa, índice de refração, índice de iodo e teor de água apresentaram resultados que satisfazem as especificações determinadas pelas normas vigentes no Brasil (ANP, ASTM e prEN 14214). Um alto rendimento de ésteres produzidos classifica esta oleaginosa como uma promissora matéria prima para a futura produção de biodiesel. Os valores resultado da estabilidade oxidativa para os ésteres de óleo de baru determinadas pelo teste do Rancimat, podem ser considerados baixos, porém a estabilidade oxidativa pode ser bastante melhorada com a adição de aditivos estabilizantes. Como atividades futuras temos como propostas de trabalho pesquisar e propor técnicas de plantio para otimizar o cultivo do baru, isto poderá ser realizado através de parcerias com agrônomos e biólogos, por exemplo. Como complemento para as análises físico-químicas determinaremos as análises térmicas através do TGA. Pretendemos também para trabalhos posteriores realizar a destilação dos ésteres obtidos.

Capítulo 6. Trabalho resultante desta dissertação

Artigo submetido**DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS EM ETAPAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE BARU (DIPTERIX ALATA VOG) POR ROTA ETÍLICA****Química Nova****MASS DISTRIBUTION IN THE STEPS OF THE PROCESS OF OBTAINING OF BARU (Dipterix ALATA VOG) BIODIESEL BY ETHYLIC ROUTE**

This study determined the values of the mass balance on the steps of obtaining baru biodiesel from oil in order to provide readers with a sequence of values accessible and practical, which could provide a simplified overview of the quantities and may be being used successfully to obtain ethyl baru biodiesel obtained by transesterification reaction for base catalysis. The following results were obtained: a) physico-chemical properties of baru biodiesel ethyl: relative density, acid value (mg KOH / góleo), iodine (mg l/100 g oil) and water content (ppm) respectively 870, 0.4, 62 and 420; b) mass balance: the results were found for mass (in grams): fruits, biomass endocarp of the fruit, almonds, baru oil, glycerin phase, biodiesel phase and biodiesel respectively 57,540 (2,055 fruits); 54,950; 2,590g (2,055 kernels); 1,000; 319, 955 and 860.

Keywords: Biodiesel, baru (*Dipterix alata vog*) oil from, mass balance.

Capítulo 7. Referências bibliográficas

1. Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rapin, M. A.; Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 776-792, **2009**.
2. Takemoto, E.; Okada, I. A.; Garbelotti, M. L.; Aued-Pimentel, S.; Rev. Inst. Adolfo Lutz, 60(2):113-117, **2001**.
3. Arakaki, H. A.; Scheidt, G. N.; Portella, A. C.; Arruda, E. J.; Costa, R. B.; Interações, Campo Grande, v. 10, n. 1, p. 31-39, jan./jun. **2009**.
4. Neopomuceno, D. L. M.; Dissertação de mestrado, universidade católica de Goiás, ecologia e produção sustentável, **2006**.
5. Robinson, J.; B.; Energy Policy, Volume 19, Issue 7, September **1991**, Pages 631-645.
6. Pousa, G. P. A.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; Energy Policy, Volume 35, Issue 11, November **2007**, Pages 5393-5398.
7. Rodrigues, H. S. Tese de Doutorado **2007**, FFCLRP-USP.
8. Dam, J. V.; Faaij, A. P. C.; Lewandowski, I.; Fischer, G.; Bimoass and Bionergy, Volume 31, Issue 6, June **2007**, Pages 345-366.
9. Cerqueira, R. C. L.; Lima, M. R.V. L.; Cortez, L. A. B.; Griffin, W. M.; Scandiffio, M. I. G.; Energy, Volume 34, Issue 5, May **2009**, Pages 655-661.
10. Ensinas, A.V.; Modesto, S.A. Nebra and L. Serra.; Energy, Volume 34, Issue 5, May **2009**, Pages 680-688.
11. Wall Bake, V.D.J.D.; Junginger, M.; Faiij, A.; Poot, T.; Walter, A.; Biomass and Bioenergy, Volume 33, Issue 4, April **2009**, Pages 644-658.
12. Pereira, F. E. A.; dissertação de mestrado **2007**, P. P. G. A. Universidade Federal de Viçosa.
13. Bondioli, P.; Journal Topics Catalysis Volume 27, Numbers 1-4 February, **2004**, pages 77-82.
14. Gonçalves, L. A. G.; Óleos e grãos. v. 5, p27, **1996**.
15. Zhao, Z.; K.; Journal of Biotechnology, Volume 136, Supplement 1, October **2008**, Page S402.
16. Abollé, A.; Kouakou, L.; Planche, H.; Biomass and Bioenergy, Volume 33, Issue 9, September **2009**, Pages 1116-1121.
17. Hauff, S.; Vetter, W.; Analytica Chimica Acta, Volume 636, Issue 2, 23 March **2009**, Pages 229-235.
18. Cunha, S. C.; Oliveira, M.B.P.P.; Food Chemistry, Volume 95, Issue 3, April **2006**, Pages 518-524.
19. Dantas, T. N. C.; Da Silva, A. C.; Neto, A. A. D.; Fuel, Volume 80, Issue 1, January **2001**, Pages 75-81.
20. Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; Baltanás, M. A.; Lubricants from chemically modified vegetable
21. Cahoon, E. B.; Schmid, K. M.; Advances in Plant Biochemistry and Molecular Biology, Volume 1, **2008**, Pages 161-200.
22. Yun-Sang, C.; Ji-Hun, C.; Doo-Jeong, H.; Hack-Youn, K.; Mi-Ai, L.; Hyun-Wook, K.; Jong-Youn, J.; Cheon-Jei, K.; Meat Science, Volume 82, Issue 2, June 2009, Pages 266-271.
23. Koning, S.; Meer, B. V. D.; Alkema, G.; Hans-Gerd, J.; Th. Brinkman, U. A.; Journal of Chromatography A, Volume 922, Issues 1-2, 13 July **2001**, Pages 391-397.
24. Sharma, Y.C.; Singh, B.; Energy Reviews, Volume 13, Issues 6-7, August-September **2009**, Pages 1646-165.
25. Knothe, G.; Revista A&G, 47, **2001**, Tomo XII, No. 2.
26. Moreto, E.; Feet, R.; Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo, Varela, **1998**.

27. Demirbas, A.; Conversion and Management, Volume 50, Issue 1, January **2009**, Pages 14-34.
28. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A.; Energy Fuels **2002**, 16, 443.
29. Agarwal, A. K.; Das, L. M.; J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME **2001**, 123, 440.
30. Nouredдини, H.; Harkey, D.; Medikonduru, V. A.; J. Am. Oil Chem. Soc. **1998**, pages 75, 1775.
31. Shuchrtdt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M.; J. Braz. Chem. Soc. **1998**, 9, 190.
32. Nascimento, M. G.; Costa Neto, P. R.; Mazzuco, L. M.; Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento **2001**, 19, 28.
33. Dunn, D. O.; J. Am. Oil Chem. Soc. **2002**, 79, 915.
34. Dorado, M. P.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Gil, A.; Lopez, F. J.; Trans. ASAE **2002**, 45, 519.
35. Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Jiménez, F. J. L.; Energy Fuels **2003**, 17, 1560.
36. Chavanne, C.G.; Belgian Ptentent, 422,877, Aug. 3, 1937; Chem. Abs. 32:4313(**1938**).
37. Encinar, J. M.; González, J. F.; Sabio, E.; Ramiro, M. J.; Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, 38, 2927.
38. Ensöz, S.; Angin, D.; Yorgun, S.; fuel properties of bio-oil Biomass and Bioenergy, Volume 19, Issue 4, October **2000**, Pages 271-279.
39. Guarieiro, L. L. N.; Pinto, A. C.; Aguiar, P. F.; Ribeiro, N. M.; Quim. Nova, Vol. 31, No. 2, 421-426, **2008**.
40. Demirbas, A.; Energy Conversion and mangemente, Volume 50, Issue 1, January **2009**, Pages 14-34.
41. Demirbas, A.; Energy Policy, Volume 35, Issue 9, Setember **2007**, Pages 4661-4670.
42. Gerpen, J.; V.; Fuel Processing Technology, Volume 86, Issue 10, 25 June **2005**, Pages 1097-1107.
43. Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; Bioresource Technology, Volume 98, Issue 9, July **2007**, Pages 1754-1761.
44. Ya-fen, L.; Yo-ping, G. W.; Chang-Tang C.; Fuel, Volume 86, Issues 12-13, August **2007**, Pages 1772-1780.
45. Ramos, M. J.; Fernández, C. M.; Casas, A.; Rodriguez, L.; Pérez, Á.; Bioresource Technology, Volume 100, Issue 1, January **2009**, Pages 261-268.
46. Haas, M.J.; Piazza, G.J.; Foglia, T.A.; Lipid Biotechnology, edited by T.M. Kuo and H.W. Gardner, Marcel Dekker, New York, **2002**, pp. 587-598.
47. Ferrari, R.Q.; Oliveira, V.S.; e Scabio, A.; Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.
48. Mittelbach, M., Oil Chem. Soc. 61: 168-170 **1990**.
49. Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M.; Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 13, Issue 9, December **2009**, Pages 2205-22.
50. Wassell, C. S. Jr.; Dittmer T. P.; Energy Policy, Volume 34, Issue 18, December **2006**, Pages 3993-4001.
51. Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Quim. Nova. Vol. 32, N°. 6, 1596-1608, **2009**.
52. López, D. E.; Goodwin, J. G. J.; Bruce, D. A.; Lotero, E.; General, Volume 295, Issue 2, 9 November **2005**, Pages 97-105.
53. Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Xue, F.; Tang, S.; Jounal of Molecular Catalysis A: Chemica, Volume 252, Issues 1-2, 1 June **2006**, Pages 107-112.
54. Haas, M. J.; Fuel Processing Technology, Volume 86, Issue 10, 25 June **2005**, Pages 1087-1096.
55. Carraretto, C.; Marcor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, A.; Energy, Volume 29, Issues 12-15, October-December **2004**, Pages 2195-2211.

56. Boulbada S.; B.; Thomas, T.; Journal of the American oil Chemists' Society, vol. 75, Num. 6, June, **1998**.
57. Santos, I. C. F.; Carvalho, S. H. V.; Solleti, J. I.; Salles, W. F.; Salles, K. T. S.; Meneghetti, S. M. P.; Bioresource Technology, Volume 99, Issue 14, September **2008**, Pages 6545-6549.
58. Mittermeir, R.A.; Gil, P.R.; Mittermeir, C.G.; Cemex. México, **1997**.
59. Machado, R.B. et al; Conservação Internacional – Programa do Brasil, julho, **2004**.
60. Ab' Saber, A. N.; Simpósio sobre o cerrado, 3. São Paulo. Anais. São Paulo: USP, p 1-11, **1971**.
61. Fortes, I.C.; Baugh, P.J.; Chem., v. 10, n. 6, 469-477, **1999**.
62. Lima, A.; Silva, A.O.; Trindade, R.A; Terres, R.p.; Mancini Filho, J.; Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal-SP, v.29,n.3, p. 695-698, Dezembro, **2007**.
63. Parente, E. J. de Sá.; patente PI 8007957, **1980**.
64. Kalume, D. E.; Journal of Protein Chemistry, 14 (8): 685-93. **1995**.

ANEXOS



BARUEIRO DE FONTE DA
PESQUISA



BARUEIRO DE FONTE DA
PESQUISA



BARUEIRO DE FONTE DA
PESQUISA



FRUTOS DE BARU



FRUTOS DE BARU NO
LABORATÓRIO DE PESQUISA



COMPONENTES DO BARU



RETIRANDO AS AMÊNDOAS
DO ENDOCARPO



TRATAMENTO DOS ÉSTERES



FASE BIODIESEL ETILICO DE
BARU EM TRATAMENTO



ÓLEO DE BARU APÓS
TRATAMENTO



ÉSTERES METÁLICOS DE BARU



ÉSTERES ETÍLICOS DE BARU

ANEXO 2

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E
BIOCOMBUSTÍVEIS.

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº. 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº. 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume a partir de 1º de janeiro de 2008 ou em proporção definida por legislação aplicável.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o

índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº. 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº. 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO 3

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo –

Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de

	emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN / ISSO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry

EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

TABELA I - ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISSO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24			EN ISSO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160

Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10)	EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.