

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

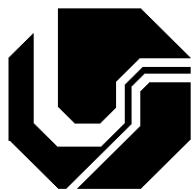
Dissertação de Mestrado

***"EFEITO DA CATÁLISE ÁCIDA E ALCALINA NA PRODUÇÃO E
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL METÁLICO DE
PINHÃO-MANSO. "***

FLAYSNER MAGAYVER PORTELA

Uberlândia - MG

Janeiro 2011



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

***"EFEITO DA CATÁLISE ÁCIDA E ALCALINA NA PRODUÇÃO E
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL METÍLICO DE
PINHÃO-MANSO. "***

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia, como defesa
do título de Mestre em Química.

Mestrando: Flaysner Magayver Portela

Orientador: Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones

Uberlândia - MG

Janeiro 2011

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

P843e Portela, Flaysner Magayver, 1986-
 Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-
químicas do biodiesel metílico de pinhão-manso / Flaysner Magayver
Portela. - 2011.
 75 f. : il.

Orientador: Manuel Gonzalo Hernández-Terrones.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Biodiesel - Teses. 2. Pinhão-manso - Teses. 3. Biocombustíveis - Teses. Catálise - Teses. I. Hernández-Terrones, Manuel Gonzalo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 662.756.3



ALUNO(A): FLAYSNER MAGAYVER PORTELA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 100306

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansão”

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. MANUEL GONZALO HERNÁNDEZ-TERRONES

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 200 do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 13 de janeiro de 2011, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

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

Prof Dr. Wallans Torres Pio dos Santos
(UFVJM)

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz
(IQUFU)

Uberlândia, 13 de janeiro de 2011.

“Amarás o Senhor teu Deus de todo teu coração, de toda tua alma e de todo o entendimento.” (Mt 22, 37)

“Amarás o teu próximo como a ti mesmo”
(Mc 12, 31)

Agradecimentos.

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

À Fapemig pela concessão da bolsa

À BIOAUTO MT AGROINDUSTRIAL LTDA por ter cedido o óleo vegetal refinado de pinhão-manso.

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

A meus pais e minha família pelo apoio incondicional, fé, dedicação e auxílio em todas as etapas de minha vida.

Ao professor Manuel Gonzalo Hernandez-Terrones pela orientação, amizade, empenho e ensinamentos durante todo este trabalho.

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

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

A todos os secretários do Instituto de Química pela intensa colaboração e disposição na resolução das diversas problemáticas que envolveram o meu trabalho.

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

Resumo

O enorme potencial brasileiro na disponibilidade de diferentes matérias-primas na produção de Biodiesel requer muita atenção, pois, a produção de óleos vegetais no Brasil, é baseada, em sua grande maioria, na soja.

Contudo, o aumento da procura pelo óleo de soja proporcionou a elevação do seu preço no mercado e, conseqüentemente, o custo do biodiesel, tornando-o mais caro que o diesel.

Visando uma maior diversidade de oleaginosas na produção de biodiesel e evitando a concorrência com os produtos alimentícios, o Pinhão-Manso (*Jatropha curcas*) vem se mostrando uma alternativa muito viável para plantio em terrenos degradados, do semi-árido ou em áreas para reflorestamento. A produtividade superior do Pinhão-Manso em relação à soja e a sua resistência a condições adversas favorecem o seu plantio.

O emprego do óleo de pinhão-manso é uma alternativa à soja e o mesmo pode ser utilizado sem a necessidade de se realizar todas as etapas do tratamento do óleo vegetal refinado, necessitando apenas de pequenas adaptações ou da escolha de diferentes metodologias de catálise.

O objetivo do trabalho foi estudar diferentes tipos de catálise (alcalina, ácida e dupla), em dois tipos diferentes de óleos vegetais de Pinhão-Manso, bruto e refinado, a fim de observar as características físico-químicas do biodiesel produzido, assim como suas propriedades oxidativas.

Abstract

The Brazilian enormous potential in the availability of various raw materials in the production of biodiesel requires close attention, because the production of vegetable oils in Brazil is based, mostly, on soybean.

However, the increased demand for soybean oil provided the elevation of its market price and, consequently, the cost of biodiesel, making it more expensive than diesel.

Seeking a greater diversity of oil in biodiesel production and avoiding competition with food products, the *jatropha curcas* is becoming a very viable alternative to planting on degraded land, semi-arid or for reforestation. The superior productivity of *Jatropha* in soybean and its resistance to adverse conditions favor its growth.

The use of *jatropha*'s oil is an alternative to soybean and can be used without the need of performing all stages of the oil's treatment, requiring only minor adaptations or the choice of different methods of catalysis.

The objective of this work was to study different types of catalysts (alkaline, acid and double), in two different types of vegetable oil from *jatropha curcas*: Crude and refined oils, in order to observe the physico-chemical properties of the produced biodiesel, as well as their oxidation properties.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Brasil e os biocombustíveis – Aspectos gerais	1
1.2.	A Produção brasileira de biodiesel	5
1.3.	Biodiesel - Definição e especificação brasileira	7
1.4.	Óleo de pinhão-manso (OPm)	8
1.4.1.	Origem da planta	8
1.4.2.	Composição e estrutura do óleo	9
1.4.3.	Vantagens e desvantagens	10
1.5.	Produção dos ésteres metílicos	10
1.5.1.	Catálise alcalina	11
1.5.2.	Catálise ácida	12
1.5.3.	Catálise dupla	14
1.5.4.	Catálise Heterogênea	14
1.5.5.	Catálise Enzimática	15
1.5.6.	Outras catálises	16
1.6.	Biodiesel – Propriedades físico-químicas	17
1.7.	O Futuro do mercado de biodiesel	18
2.	Objetivos	19
2.1.	Objetivos gerais do trabalho	19
2.2.	Objetivos específicos do trabalho	19
3.	Procedimentos experimentais	20
3.1.	Análise dos frutos de pinhão-manso	20
3.2.	Estudo do rendimento da extração do óleo vegetal de pinhão-manso	21
3.3.	CCD dos óleos vegetais extraídos por solventes diversos	21
3.4.	Produção dos ésteres metílicos	22
3.4.1.	Catálise alcalina	23

3.4.2.	Catálise ácida.....	23
3.4.3.	Catálise dupla	24
3.5.	Acompanhamento da reação de transesterificação através de CCD.....	24
3.6.	Comparativo das reações de transesterificação através de CCD	25
3.7.	Estudo da secagem do BPmOH.....	25
3.8.	Caracterização físico-química dos óleos vegetais e ésteres metílicos	26
3.8.1.	Determinação da cor ASTM	27
3.8.2.	Determinação da densidade a 20 ⁰ C	27
3.8.3.	Determinação da estabilidade à oxidação	27
3.8.4.	Determinação da glicerina livre.....	28
3.8.5.	Determinação do índice de acidez	28
3.8.6.	Determinação do índice de refração a 20 ⁰ C	28
3.8.7.	Determinação do índice de saponificação	29
3.8.8.	Determinação do índice de peróxido	29
3.8.9.	Determinação do ponto de fulgor	30
3.8.10.	Determinação do resíduo de carbono	31
3.8.11.	Determinação da viscosidade cinemática a 40 ⁰ C.....	31
3.9.	Análise da massa específica do BPmOH.	33
4.	Resultados e discussões.....	34
4.1.	Caracterização morfométrica do fruto e da semente	34
4.2.	Estudo do rendimento da extração do óleo vegetal de pinhão-manso	35
4.3.	CCD dos óleos vegetais extraídos por solventes diversos	38
4.4.	Acompanhamento da reação de transesterificação através de CCD.....	40
4.5.	Comparativo das reações de transesterificação através de CCD	42
4.6.	Estudo da secagem do BPmOH.....	44
4.7.	Caracterização físico-química dos óleos vegetais	46
4.8.	Caracterização físico-química dos ésteres metílicos	47

4.8.1.	Determinação de cor ASTM.....	47
4.8.2.	Determinação de densidade a 20°C	48
4.8.3.	Determinação de estabilidade à oxidação a 110°C.....	48
4.8.4.	Determinação de glicerina livre.....	49
4.8.5.	Determinação de índice de acidez	50
4.8.6.	Determinação de índice de peróxido	51
4.8.7.	Determinação de ponto de fulgor	51
4.8.8.	Determinação de resíduo de carbono.....	52
4.8.9.	Determinação de viscosidade cinemática à 40°C	53
4.9.	Análise da massa específica do BPmOH.	53
4.10.	Considerações Finais	55
5.	Conclusões.....	56
6.	Propostas de trabalhos futuros	57
7.	Referências bibliográficas	58

Lista de Figuras

Figura 1: Oferta interna de energia (BEN 2010)	2
Figura 2: Consumo de combustíveis veiculares. (BEN 2009)	2
Figura 3: Preço do petróleo cru (dólares por barril).	3
Figura 4: Histórico da produção de açúcar e álcool no Brasil.	4
Figura 5: Evolução anual da produção, demanda e capacidade autorizada pela ANP.	6
Figura 6: Matérias-prima utilizadas para produção de biodiesel.	7
Figura 7: Respostas induzidas pelo uso de ésteres de forbol.	9
Figura 8: Mecanismos da reação de transesterificação por catálise alcalina.	11
Figura 9: Mecanismos de saponificação de triglicerídeos.	12
Figura 10: Reação de neutralização de AGL.	12
Figura 11: Mecanismo de Reação de Transesterificação via catálise ácida.	13
Figura 12: Mecanismo de Reação de Esterificação.	13
Figura 13: Frutos de pinhão-mansão da universidade federal de Uberlândia.	20
Figura 14: Sementes de pinhão-mansão da universidade federal de Uberlândia.	20
Figura 15: Exemplificação das determinações morfológicas do fruto e semente.	20
Figura 16: Regiões da CCD de amostras de diferentes óleos vegetais	22
Figura 17: Colorímetro Orbeco-Hellige para determinação de Cor ASTM.	27
Figura 18: Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873	28
Figura 19: Esquema de determinação de Ponto de fulgor.	30
Figura 20: Esquema do sistema de determinação de viscosidade cinemática a 40°C.	32
Figura 21: Esquema da análise de viscosidade em viscosímetro de Ostwald.	32
Figura 22: Produto da extração da semente seca de pinhão-mansão com metanol.	36
Figura 23: Amostra de OPm extraído com diferentes solventes.	37
Figura 24: CCD do OPm extraído por diferentes solventes	38
Figura 25: CCD do OPm refinado comparado com o óleo extraído por metanol.	39
Figura 26: Acompanhamento da catálise alcalina do OPm refinado	40
Figura 27: Acompanhamento da catálise ácida do OPm refinado	41
Figura 28: Comparativo dos produtos das catálises do OPm refinado.	42
Figura 29: Comparativo dos produtos das catálises do óleo bruto de pinhão-mansão.	43
Figura 30: Gráfico de eficiência da secagem do BPmOH refinado.	45
Figura 31: Comparação da coloração entre OPm refinado e BPmOH.	47
Figura 32: Avaliação da densidade em função da temperatura.	54
Figura 33: Gráfico do cálculo de resíduo do algoritmo.	54

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição em ácidos graxos de diferentes oleaginosas.	10
Tabela 2: Normas analíticas de referência utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos dos óleos e ésteres metílicos.	26
Tabela 3: Caracterização morfométrica dos frutos e sementes de pinhão-manso	34
Tabela 4: Quantidade mássica dos diferentes constituintes do fruto	34
Tabela 5: Estudo da secagem de sementes de pinhão-manso em estufa a 70 ⁰ C.	35
Tabela 6: Rendimento em massa da extração de OPm por diferentes solventes.....	36
Tabela 7: Determinação do teor de Umidade do BPmOH refinado por diferentes métodos de secagem.....	45
Tabela 8: Características físico-químicas dos óleos de pinhão-manso.	46
Tabela 9: Determinação de cor ASTM dos ésteres metílicos de OPm.	47
Tabela 10: Determinação de densidade a 20 ⁰ C dos ésteres metílicos de OPm.	48
Tabela 11: Determinação de estabilidade à oxidação a 110 ⁰ C dos ésteres metílicos de OPm.	49
Tabela 12: Determinação de glicerina livre dos ésteres metílicos de OPm.	49
Tabela 13: Determinação de índice de acidez dos ésteres metílicos de OPm.	50
Tabela 14: Determinação de índice de peróxido dos ésteres metílicos de OPm.	51
Tabela 15: Determinação de ponto de fulgor dos ésteres metílicos de OPm.	52
Tabela 16: Determinação de resíduo de carbono dos ésteres metílicos de OPm.	52
Tabela 17: Determinação de viscosidade cinemática a 40 ⁰ C dos ésteres metílicos de OPm.	53
Tabela 18: Determinação de densidade do BPmOH refinado em diferentes temperaturas.	53

Lista de Abreviaturas

AGL = Ácidos Graxos Livres.

ANP = Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM = American Society for Testing and Materials.

BEN = Balanço Energético Nacional.

BHA = butil-hidróxi-anisol

BHT = butil-hidroxi-tolueno

BNDES = Banco Nacional de Desenvolvimento.

BPmOH = Biodiesel de Pinhão-Manso produzido por catálise alcalina.

BPmH = Biodiesel de Pinhão-Manso produzido por catálise ácida.

BPmD = Biodiesel de Pinhão-Manso produzido por catálise dupla.

CCD = Cromatografia de Camada Delgada.

CNPE = Conselho Nacional de Política Energética.

EN = European Norm.

OPm = Óleo de pinhão-manso.

PNPB = Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.

TBHQ = Terc-butil-hidroquinona.

1. Introdução

A busca por fontes de energia renováveis tem modificado nosso vocabulário cotidiano incluindo muitas palavras que não eram tão abordadas ou sequer discutidas e menos ainda levadas da teoria à prática.

Com o advento da crise do petróleo e o despertar para a ideologia da sustentabilidade energética, o meio científico emprega novas tecnologias, assim como novas terminologias como: álcool de segunda geração, célula combustível, célula de hidrogênio, bio-óleo, h-Bio, entre outras formas de energia.

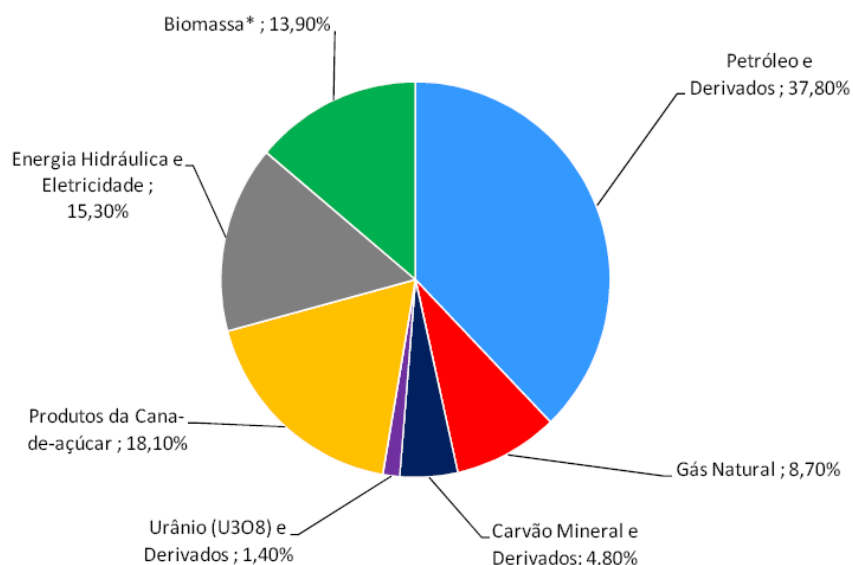
Além das citadas, a que vem ganhando destaque no Brasil é o biodiesel, devido a sua implantação com a lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, na qual se dispõe que a entrada desse combustível na matriz energética brasileira deve ser dada em 8 anos, sendo após 3 anos (2008) implementada a adição compulsória de 2% em volume. Entretanto, devido o sucesso do programa de produção de biodiesel, a implementação ocorreu em 5 anos, logo, no início de 2010 passou a ser obrigatória a adição de 5% de biodiesel no Diesel, o chamado de B5.

As denominações B100, B20, B5, B2, entre outras, remetem a porcentagem de biodiesel presente no óleo diesel A, que após a adição do biodiesel recebe a denominação de óleo diesel B, sendo o número na frente do B referente à porcentagem em volume de biodiesel adicionado ao óleo diesel A ^[1].

Trata-se, assim de um novo biocombustível que a menos de uma década pouco se investigava no Brasil, e agora é alvo de inúmeros estudos e pesquisas visando ao conhecimento de suas propriedades, métodos analíticos, características físico-químicas, estudo das variáveis do processo, entre outras.

1.1. Brasil e os biocombustíveis – Aspectos gerais

No Brasil se utilizam várias fontes de energia, como os derivados de petróleo, energia nuclear, carvão mineral, gás natural, energia hidroelétrica e a biomassa. Dentre todas, somente as duas últimas são fontes renováveis, sendo que, mais de 52% das fontes de energia utilizadas no país são não renováveis ^[1], como observado na Figura 1.

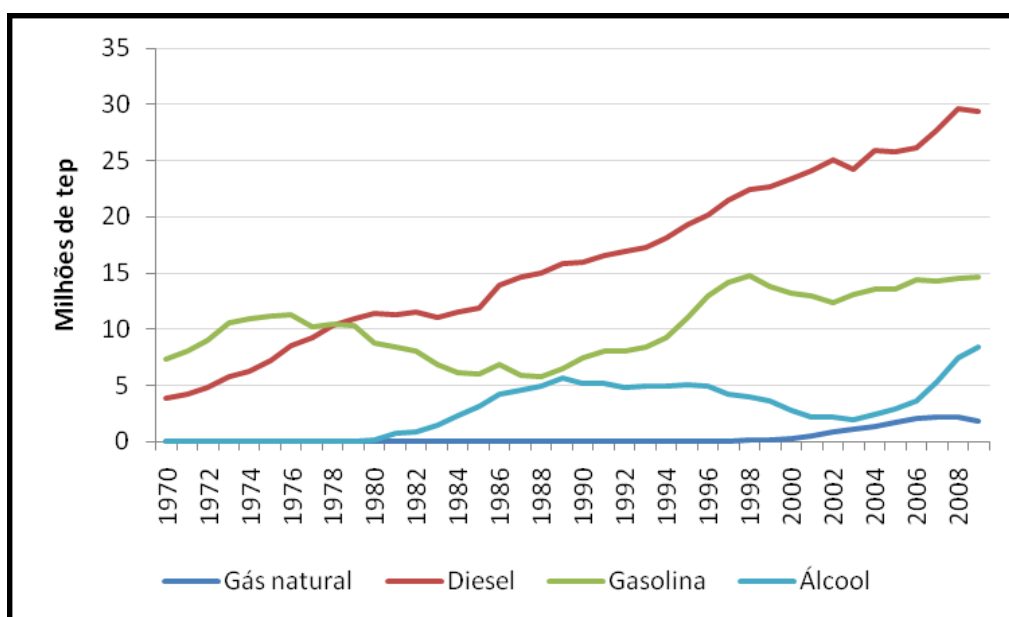


*Biomassa incluindo lenha, carvão vegetal, lixívia e outras recuperações.

Figura 1: Oferta interna de energia (BEN 2010)

Os combustíveis derivados de petróleo são os que mais contribuem na geração de energia em todo o país e, se observarmos mais atentamente, no mundo inteiro o mesmo ocorre na maioria dos países, o que torna a nossa economia vinculada diretamente ao petróleo.

Outro fato que torna mais drástica essa situação trata-se da matriz energética de combustíveis veiculares ser baseada em três combustíveis, sendo dois deles derivados de petróleo como pode ser observado na Figura 2^[2].



tep = tonelada equivalente de petróleo (1 tep = 42 GJ)

Figura 2: Consumo de combustíveis veiculares. (BEN 2009)

A partir dessa mesma Figura 2, podemos observar o histórico brasileiro do uso de combustíveis veiculares, e que o consumo dos diferentes combustíveis sofreram alterações com os diferentes fatos históricos que acabaram incentivando a busca por novos combustíveis.

O custo do preço do barril de petróleo também pode ser acompanhado conforme a Figura 3 ^[3].



Figura 3: Preço do petróleo cru (dólares por barril).

O primeiro fato observado na Figura 2 é o início da queda do consumo da gasolina em 1973 devido à guerra do Yom Kippur ocorrida no oriente médio como a Figura 3, esse fato foi um dos principais responsáveis pela crise do petróleo nessa época, ocasionando um período de conflito entre os produtores árabes da OPEP culminando em um déficit na produção elevando em até 400% o preço do barril de petróleo, forçando os países a desenvolver alternativas energéticas. Em 14 de novembro de 1975 o governo Geisel através do decreto de nº 76593 lançou o Programa Nacional do álcool (Proálcool) em conjunto de uma série de incentivos econômicos.

Apesar do decreto, o proálcool ainda enfrentava um grande problema que era a ausência de carros movidos a álcool, sendo que o primeiro carro a ser desenvolvido foi o fiat 147 em 1976 e que apresentava diversos problemas como baixa potencial, dificuldades no câmbio, aparência frágil, motor ruidoso, entre outros.

Em 1979 o governo federal e a ANFAVEA assinaram um protocolo onde os fabricantes de automóveis deveriam buscar novas tecnologias para produção de veículos à álcool, isso incentivou a produção de álcool no país que nesse ano já se aproximava de 3,6 bilhões de litros. Além disso, a ocorrência da revolução iraniana (1979) e a guerra Irã-Iraque (1980) agravaram a crise do petróleo incentivando fontes alternativas de combustíveis, principalmente o álcool hidratado.

Porém, no final da década de 80 observa-se na Figura 3 que há uma nova estabilização dos preços o que favorece o consumo dos combustíveis fósseis, entretanto, na Figura 2 o consumo de óleo diesel continua aumentando devido à grande malha rodoviária brasileira, mas o consumo de gasolina estabiliza-se e só voltar a aumentar em meados de 1990 com a extinção do Instituto de Açúcar e álcool (IAA) e fim dos subsídios governamentais ^[4].

O preço do barril de petróleo volta a subir somente por volta de 1998 atingindo em 2005 um custo superior a 70 dólares/barril e em 2008 mais de 100 dólares/barril o que resultou em uma leve redução e posteriormente um equilíbrio do consumo de gasolina no país.

Enquanto isso, o álcool sofre a influencia da cana-de-açúcar que também está ligada a produção de açúcar, sendo esse mercado inversamente proporcional à produção e comercialização do álcool, logo, com o gradativo aumento preço do açúcar desde o início da década de 90 até meados de 2006 elevou-se a produção de açúcar, como na Figura 4.

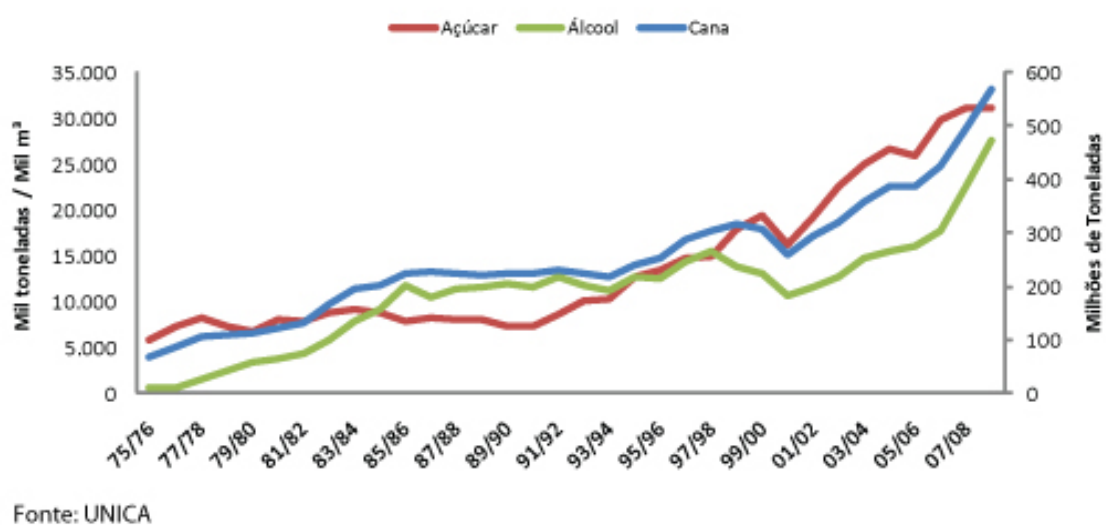


Figura 4: Histórico da produção de açúcar e álcool no Brasil.

Com o advento do motor flex, iniciou-se em 2002 uma série de investimentos à produção de álcool e veículos flex o que aqueceu o mercado dos biocombustíveis. Devido ao grande potencial agrícola, o Brasil desponta na produção de álcool como alternativa à gasolina, chegando ao ponto de duplicar a sua produção em menos de oito anos como explícito na Figura 4 ^[5].

A produção de gasolina e de óleo diesel representa 27 % e 48% de todo o petróleo processado no Brasil ^[6], respectivamente. Isso nos leva a pensar em alternativas para diminuição do consumo não somente da gasolina, mas também do óleo diesel, uma vez que os mesmos não fornecem sustentabilidade ao país e ainda emitem uma grande quantidade de poluentes na atmosfera, colocando o biodiesel como outra grande potencialidade no mercado de biocombustíveis, como alternativa ao diesel.

1.2. A Produção brasileira de biodiesel

Outra potencialidade brasileira está na produção de óleos vegetais para biodiesel, com cerca de 150 milhões de hectares disponíveis para a agricultura e a possibilidade de despontar como um grande produtor de energia proveniente da biomassa do planeta. Além disso, é um dos maiores produtores de soja do mundo com 27% da produção, permanecendo atrás somente dos Estados Unidos com 33% ^[7].

O biodiesel pode ser feito à base de qualquer óleo vegetal, sendo extraído de plantas como soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona, pinhão-manso, canola, ou também da gordura animal ou óleos residuais. Além da diversidade de solo, clima e tipos de oleaginosas, há no Brasil mais de 100 plantas com potencial energético distribuídas em diferentes regiões do país.

Ao analisar a potencialidade do Brasil, o Ministério de Minas e Energia, outros órgãos governamentais e afins, como: ANP, Embrapa, Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES) e a Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRAS), depois de longa discussão e realização de estudos a respeito do biodiesel na matriz energética brasileira, recomendaram que o combustível fosse inserido com urgência.

Em seguida, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi lançado, com objetivo de garantir a produção economicamente viável de biodiesel, promover a inclusão social e o desenvolvimento regional a partir de políticas que englobam a diferenciação tributária baseada na região do plantio, o incentivo à agricultura familiar através do selo combustível social e o uso de uma especificação que não regulamenta a origem do combustível permitindo que o biodiesel seja produzido a

partir de qualquer oleaginosa e processamentos diferenciados obtendo uma maior flexibilidade na produção abrangendo as diversas oleaginosas brasileiras e potencializando as culturas regionais^[8,9].

Sob a administração do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) o PNPB realizou diversas ações sendo que dentre as mais importantes está a introdução dos biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira por meio da Lei n° 11.097 datado de 13 de janeiro de 2005. Nesta lei, o uso opcional de B2 estava previsto até o fim de 2007, após esse ano, o B2 seria obrigatório. Entre 2008 e 2013, seria possível utilizar misturas de até 5% de biodiesel, e após este período o B5 seria obrigatório. Entretanto, devido ao grande sucesso da produção de biodiesel no país a obrigatoriedade de adição de biodiesel no diesel foi antecipada para 2010, de modo que já temos obrigatoriedade em adicionar 5% (em volume) de biodiesel no diesel.

Segundo a ANP, há no país 62 plantas produtoras de biodiesel autorizadas somando uma capacidade de mais de 14000 m³/dia ^[10], contudo, todo esse potencial ainda não vem sendo utilizado em sua capacidade total conforme a Figura 5^[11].

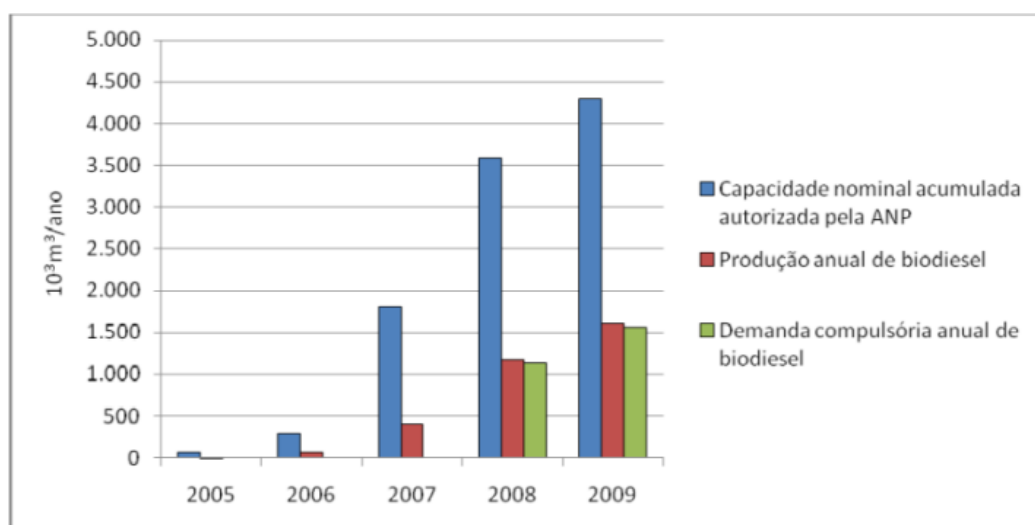


Figura 5: Evolução anual da produção, demanda e capacidade autorizada pela ANP.

A produção anual das unidades produtoras de biodiesel é menor que a metade da capacidade nominal autorizada pela ANP, sendo que se produz uma quantidade próxima à demanda compulsória anual, o que nos mostra o grande potencial de produção brasileira.

A maioria das indústrias de biodiesel utiliza o processo catalisado por álcalis. No entanto, uma limitação para este processo alcalino é a sua sensibilidade à água e ácidos

graxos livres (AGL). Os AGL podem reagir com o catalisador produzindo sabões alcalinos e água ^[11,12].

Por ter iniciado sua atividade na produção de Biodiesel recentemente, o Brasil ainda sofre com diversos problemas como a necessidade de importação de metanol, a produção estar diretamente ligada ao mercado de óleo de soja dado a grande dependência do seu uso na produção ^[10] e problemas com o controle de qualidade relacionado ao biodiesel produzido de outras oleaginosas como a mamona e o girassol.

Na Figura 6^[11], observa-se que a produção de biodiesel no Brasil está diretamente ligada à produção de óleo de soja que é o mais utilizado em todo país.

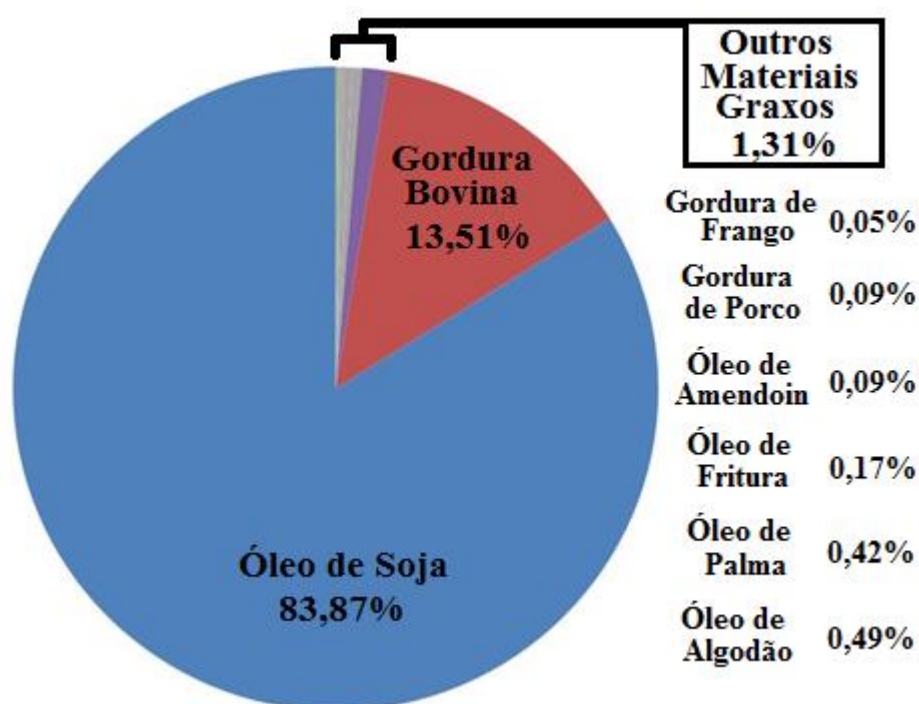


Figura 6: Matérias-prima utilizadas para produção de biodiesel.

Todavia, novas oleaginosas não-comestíveis que produzam um biodiesel de qualidade e que possuam uma cadeia produtiva eficiente se fazem necessárias, pelo fato, da utilização do óleo de soja na produção de biodiesel gera a competição entre o uso na alimentação e produção de biocombustíveis. Além disso, o custo da produção de biodiesel é baseado, em sua maioria, no preço do óleo ^[11,13].

1.3. Biodiesel - Definição e especificação brasileira

Consta na resolução Nº 7 da agência nacional do petróleo, gás natural e Biocombustíveis (ANP), de 19 de março de 2008, no 1º Parágrafo do Artigo 1º que: “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.” [14]

São diversas as tecnologias empregadas na conversão da matéria-prima em alquil ésteres de ácidos graxos, entretanto, a qualidade do biodiesel comercializado pode ser encontrada em desacordo com a sua especificação [15] devido a inúmeros fatores que influenciam nesse produto, como: a qualidade da matéria-prima [7,16,17], composição de ácidos graxos dos óleos vegetais [16,17], catálise da produção [16,17,18,19,20], processo de refino [16,17,21] e a presença de contaminantes [22].

A qualidade do biodiesel comercializado se deve ao fato de suas especificações serem baseadas nas normas norte-americana e européia [1,23], todavia, o armazenamento em diferentes condições acaba por modificar suas propriedades [16,17,21,24].

1.4. Óleo de pinhão-manso (OPm)

O pinhão-manso ou também conhecida pelo nome científico *jatropha curcas* é uma planta selvagem que pode crescer em zonas áridas do semi-árido do agreste, exigindo pouca água e fertilizantes, podendo sobreviver em solos inférteis, além de ser resistente a pragas. Possui grande rendimento de sementes sendo contínuo por mais de 30 anos. [25]

Estudos mostram que o pinhão-manso é uma cultura pouco exigente, sendo muito resistente às condições edafoclimáticas e em condições adequadas rende até 2500kg de semente/ha. Contudo, em condições de seca esse rendimento pode cair até 500kg de semente/ha [26], de modo que, o seu maior sucesso é encontrado em regiões com média de chuva anual entre 300-1000mm e temperatura média anual entre 20-28°C [27]. O plantio mais adequado é a utilização de base de estacas ao contrário de outras culturas na qual o plantio direto da semente é mais efetivo [26-28]

Todavia, o óleo cru de pinhão-manso deteriora-se gradualmente em condições de armazenamento inadequado, de modo que a exposição do óleo ao ar livre e a luz solar por um longo tempo afeta o índice de acidez, variando de acordo com a qualidade da matéria-prima [29,30].

1.4.1. Origem da planta

O Gênero *Jatropha* conta com mais de 210 espécies que crescem em diferentes regiões do Globo, como: América Central, América do Sul, Sudeste da Ásia, Índia e África. Apesar, de sua origem ainda ser questionável uma vez que não há um consenso

entre os mais diversos autores, sabe-se que a maior incidência e o centro da diversidade desse gênero é a América Central e nas ilhas caribenhas. [27,28]

No México, há também a única ocorrência de uma espécie de *Jatropha* com um baixo teor de ésteres de forbol, sendo utilizada na forma de grãos tostados em pratos tradicionais pelas pessoas da região de Papantla. Além disso, existem espécies que apresentam sua origem na Ásia ou na África [28], e que apresentam os maiores teores de ésteres conhecidos como uma variedade provindo do Quênia, na cidade de Kitui, que chega a teores de ésteres de forbol de 3,32mg/g, sendo considerado uma das maiores concentrações [31].

Os ésteres de forbol, principalmente o phorbol-12-myristate 13-acetate, tem sido identificado como a principal substância tóxica encontrada na semente do pinhão manso e age como co-carcinogênico causando efeito celular e bioquímico adverso aos animais, como mostra a Figura 7 [31].

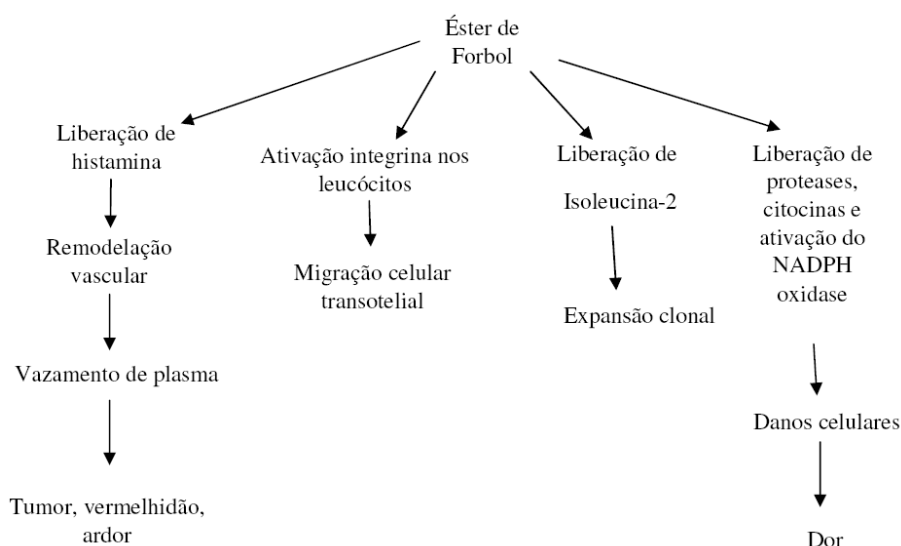


Figura 7: Respostas induzidas pelo uso de ésteres de forbol.

Portanto, o uso da torta de pinhão-manso se mostra muito tóxica, entretanto, os seus efeitos são reversíveis, além disso, podem causar resultados diferentes para cada espécie, e também o uso de técnicas de desintoxicação podem reduzir significativamente a concentração dos ésteres de forbol na torta da extração.

1.4.2. Composição e estrutura do óleo

O óleo de pinhão-manso (OPm) apresenta uma composição diferenciada quando se trata de ácidos graxos saturados, devido à presença de mais ácido palmítico (C 16:0)

em comparação às outras culturas mais comuns ^[32,33]. Esses ácidos graxos acabam por auxiliar na redução de sua viscosidade, apresentando melhor fluidez e limpidez do óleo.

Tabela 1: Composição em ácidos graxos de diferentes oleaginosas.

Óleo	Composição em ácidos graxos (% m/m)						
	14:00	16:00	18:00	18:01	18:02	18:03	22:01
Soja	-	2,3-13,3	2,4-6	17,7-30,8	49-57,1	2-10,5	0-0,3
Girassol	-	3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74		
Milho	0-0,3	7-16,5	1-3,3	20-43	39-62,5	0,5-1,5	
Pinhão-Manso	1,4	16,4	5,4	40,3	37		

Como observado na Tabela 1 ^[34] o OPm apresenta uma composição diferenciada dos outros óleos comerciais apresentando um elevado teor de ácidos graxos saturados (14:00; 16:00; 18:00) e um baixo teor de ácidos graxos insaturados (18:01; 18:02) comparado aos outros óleos, o que indica uma excelente qualidade do biodiesel produzido a partir do mesmo, uma vez que quanto menor a insaturação de um biodiesel melhor será a sua estabilidade à oxidação e menor a quantidade de hidroperóxidos formados ^[12,22,35].

1.4.3. Vantagens e desvantagens

O pinhão-manso apresenta como principais vantagens a possibilidade de plantio em terrenos degradados, uma vez que a planta não exige grandes recursos e resiste bem a período de secas e é uma planta perene, sendo, produtiva por muitos anos. Também, possui produtividade muito superior a da soja e o biodiesel produzido por seu óleo melhora propriedades, como ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de congelamento em blends com outros biodíesels ^[25].

Contudo, a cultura do pinhão-manso não é utilizada em larga escala, ou seja, a tecnologia ainda precisa ser desenvolvida para tornar o seu cultivo mecanizado o que ainda demanda certo tempo. Todavia, o principal problema está no fato da presença de alcalóides tóxicos no seu fruto o que impossibilita o uso da torta residuária da extração, como ração animal a não ser que seja desintoxicada ^[27,28].

1.5. Produção dos ésteres metílicos

A produção dos ésteres metílicos pode ser feita por diferentes rotas ^[16,20,30,36], contudo, cada opção possui suas vantagens e desvantagens. Além disso, há outros

fatores diferentes encontrados nos óleos vegetais, bruto e refinados, ocasionando dificuldades nos processos assim como diferenças relativas na qualidade dos produtos formados. No entanto, devido à facilidade e a versatilidade do emprego da catálise alcalina, esta vem sendo utilizada desde o início do PNPB na produção de biodiesel ^[10], entretanto, o processo não permite o uso de óleos com elevado teor de água ou AGL, sendo empregado óleos vegetais refinados ou degomados ^[12,13,16,21].

Os óleos vegetais brutos apresentam diversas impurezas, principalmente, fosfatídeos e os AGL que são removidos no processo de refino através das etapas de degomagem e neutralização ^[12,21,33,37]. Essas impurezas podem desfavorecer a catálise do biodiesel devido ao consumo dos reagentes ou catalisador através de reações paralelas, entretanto, a execução dessas etapas de refino elevam muito o custo desse produto ^[37].

1.5.1. Catálise alcalina

A produção do biodiesel metílico de pinhão-manso por catálise alcalina (BPmOH) é muito afetada pela presença de AGL e água ^[12,16,20], sendo necessárias duas etapas de tratamento do óleo vegetal: uma neutralização e uma secagem precedendo à produção dos ésteres metílicos para a minimização da acidez e da umidade do óleo.

Empregar a catálise alcalina sem que sejam realizadas essas etapas causa uma perda no rendimento em massa em cerca de 30 a 40%, dependendo do teor de AGL e água devido à formação de sabões, ao contrário, da reação em condições adequadas de AGL e água que obtêm rendimentos acima de 95% em massa.

A catálise da transesterificação alcalina ocorre devido à formação do alcóxido, como mostra a Figura 8.

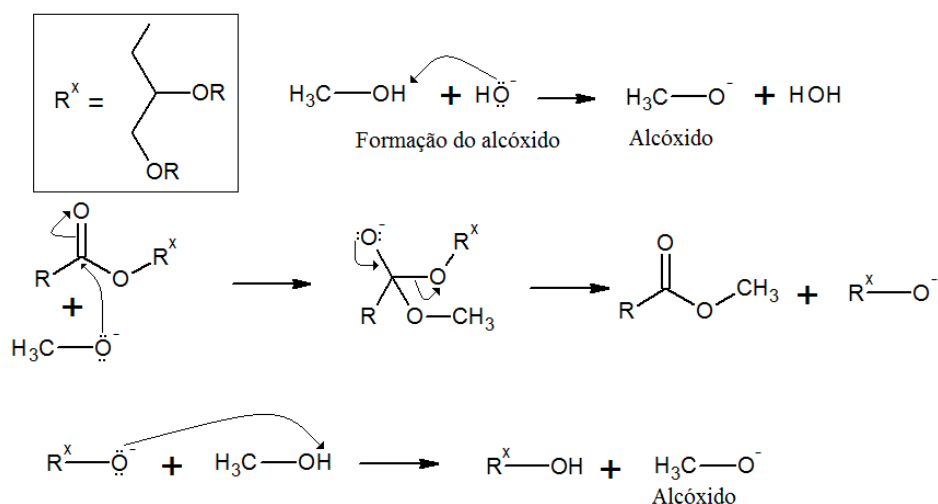


Figura 8: Mecanismos da reação de transesterificação por catálise alcalina³⁸.

Ao se utilizar esse tipo de catálise a presença de AGL no óleo vegetal ocasiona a formação de sabões de ácidos graxos desfavorecendo a reação de transesterificação devido ao consumo do catalisador na reação de saponificação ^[12,16,20], cujo mecanismo está descrito na Figura 9 ^[38].

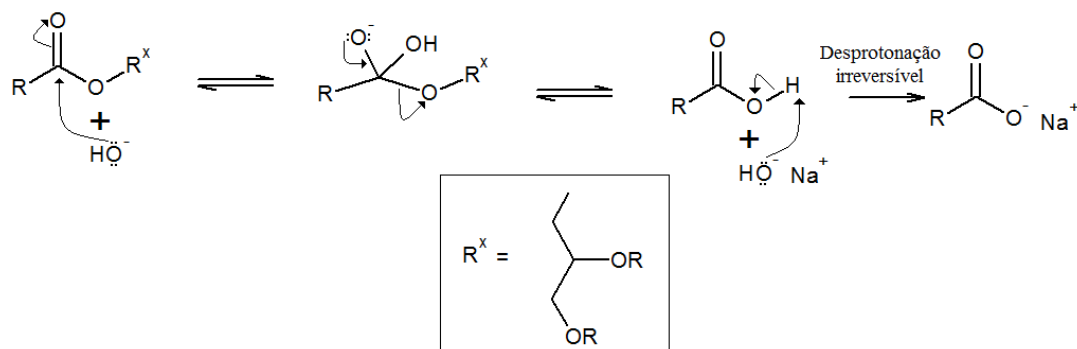


Figura 9: Mecanismos de saponificação de triglicerídeos.

A presença dos AGL e de outras impurezas presentes principalmente no óleo vegetal bruto afeta negativamente o rendimento ^[36,37], além de afetar o tempo de decantação da amostra permanecendo um período maior para ocorrer uma separação satisfatória durante a lavagem dos ésteres devido a maior formação de sabões, conforme a Figura 10 ^[38].

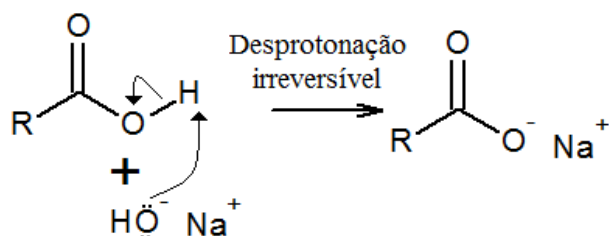


Figura 10: Reação de neutralização de AGL.

1.5.2. Catálise ácida

O emprego dessa catálise na produção do biodiesel metílico de pinhão-mansinho por catalise ácida (BPMH) é muito observado devido à ausência de interferência de água ou impurezas, pois a presença do ácido favorece o ataque do álcool fazendo com que a reação de transesterificação ocorra lentamente conforme a Figura 11 ^[38]. Contudo, ocorre também a reação de esterificação como descrito na Figura 12 ^[38]:

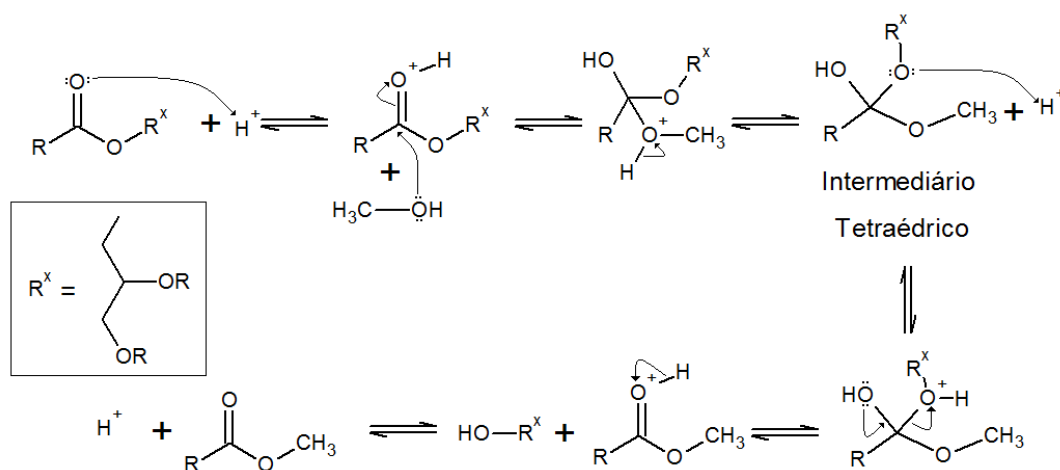


Figura 11: Mecanismo de Reação de Transesterificação via catálise ácida.

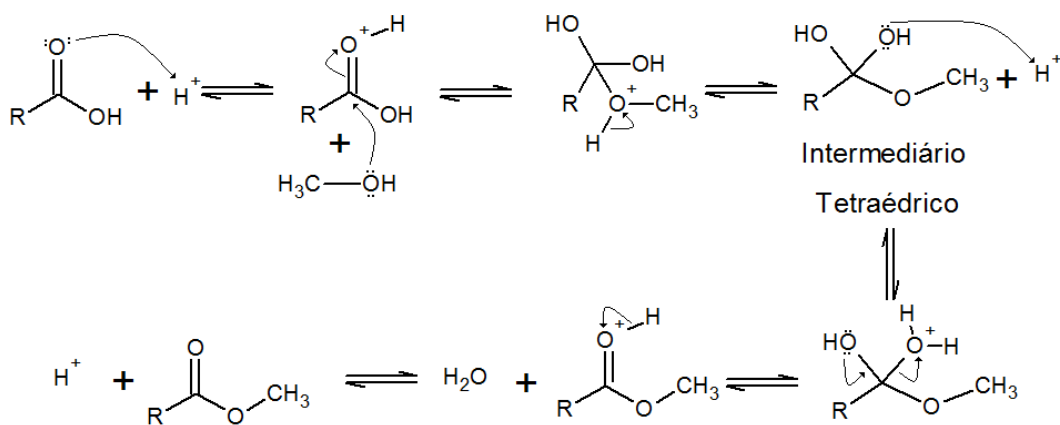


Figura 12: Mecanismo de Reação de Esterificação.

O fato da ocorrência das 2 reações concomitantemente, e que o produto de ambas sejam os ésteres metílicos de ácidos graxos nos proporciona a afirmativa de que podemos produzir o biodiesel por 2 mecanismos diferentes, logo, utilizando a catálise ácida seria possível converter mais efetivamente os triglicerídeos em ésteres metílicos, entretanto, a conversão ocorre de forma mais lenta se comparada com a catálise alcalina^[20].

Apesar da cinética lenta, a catálise ácida favorece que os AGL do óleo vegetal sejam convertidos em ésteres metílicos, ao contrário da catálise alcalina que promove a reação de saponificação dos ácidos graxos, logo, o rendimento em massa da catálise ácida sofre uma leve perda de menos de 5%. Além disso, o mecanismo da esterificação e transesterificação ácida não sofre influência pelo teor de AGL ou água^[20], pelo contrário, um elevado teor de AGL auxilia a reação, pois a reação de esterificação é

mais rápida em relação à transesterificação ácida, sendo muito aconselhada em caso de óleos com alto teor de AGL.

1.5.3. Catálise dupla

Observando os aspectos e influências que cada reação sofre nas diferentes condições, há uma metodologia intermediária aos dois processos de modo a utilizar as vantagens de ambos os processos, com o elevado rendimento em massa e a pouca interferência da catálise ácida frente a impurezas do óleo vegetal, e a elevada velocidade de conversão em ésteres da catálise alcalina^[29,30].

Portanto, a catálise ácida pode ser utilizada como uma forma de tratamento do óleo vegetal na busca por uma mistura com baixo teor de AGL, convertendo-os em ésteres metílicos como mostra a Figura 12. Além disso, essa alternativa se mostra viável pelo fato do refino do óleo converter os AGL em sabões de ácidos graxos ao passo que com a catálise ácida os mesmos são convertidos em ésteres alquílicos derivados de ácidos graxos.

Para produzir o biodiesel metílico de pinhão-mansão por catalise dupla (BPmD), pode ser aplicada uma primeira etapa baseada na catálise ácida com o intuito de converter os ácidos graxos em ésteres metílicos, reduzindo assim a acidez do óleo vegetal tornando-o apto a ser transesterificado a partir de catálise alcalina, que será a responsável pela conversão dos triglicerídeos em ésteres alquílicos, obtendo um biodiesel de qualidade a partir de uma matéria-prima qualquer, independente do teor de AGL que apresentar.

O uso de óleos vegetais brutos é possível através dessa metodologia, sendo o tratamento do óleo realizado pela catálise ácida, assim se emprega uma matéria-prima mais barata e um processo mais flexível, podendo-se empregar diferentes oleaginosas viabilizando economicamente a produção de biodiesel.

1.5.4. Catálise Heterogênea

Este tipo de catálise se diferencia das outras pelo fato de se utilizar um catalisador em estado físico diferente comparado a mistura reacional o que facilita significativamente o processo devido à notória facilidade na separação do catalisador após o término da reação.

Emprega-se então catalisadores sólidos, principalmente, óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO, MgO) e outros metais (ZrO₂, TiO₂, SnO₂) e zeólitas, sendo que

cada um desses tipos de catalisadores também pode atuar como catalisadores ácidos ou básicos, ou também como uma estrutura estéreo específica ^[12,16,20].

Contudo, o uso de catalisadores heterogêneos normalmente requer um tempo maior de reação pelo fato da reação ser catalisada somente na superfície do catalisador, se processando apenas em uma diminuta área em relação à catálise homogênea. Por outro lado, o catalisador homogêneo não é separado facilmente do meio reacional, enquanto que uma simples filtração pode separar o catalisador heterogêneo.

Outro fator importante é o reaproveitamento do catalisador, sendo que o mesmo pode ser utilizado várias vezes consecutivas antes de sofrer a sua inativação, podendo ser ativado novamente depois através de um tratamento químico com restauração dos sítios ativos do catalisador.

Porém, no uso de alguns catalisadores se observa algumas anormalidades devido às características específicas dos diferentes catalisadores, podendo ser características positivas e outras negativas, como no caso do emprego de óxido de cálcio que favorece a formação de sabões de cálcio, ao contrário do uso de zeólitas que podem promover a remoção de água devido à capacidade adsorbtiva, purificando melhor o produto ^[20].

Além disso, o uso de alguns outros catalisadores heterogêneos baseados em metais como ferro, estanho, zircônia, dentre outros, podem deixar resíduos dos metais empregados na catálise o que pode favorecer a oxidação do produto da reação resultando em um combustível de baixa estabilidade à oxidação ^[22,24].

1.5.5. Catálise Enzimática

A transesterificação enzimática utiliza principalmente lipases para quebrar as enormes cadeias dos triglicerídeos, sendo que esse tipo de enzimas já vem sendo estudadas nos últimos dez anos devido aos problemas de processamento colocados pela transesterificação química, como a geração de resíduos, problemas quanto ao refino do produto final entre outros. Algumas das enzimas que obtiveram excelentes resultados estão a *mucor miehei*, *bacillus subtilis*, *penicillium expansum*, *candida antartica*, *pseudoma cepacia* ^[20,39].

O processo químico envolve a geração de uma elevada quantidade de efluentes e dificuldades na recuperação do glicerol devido ao catalisador proporcionar uma elevada quantidade de sais solubilizados na glicerina o que aumenta o custo global da produção de biodiesel com a produção de resíduo de baixa qualidade o que não é observado na produção via catálise enzimática uma vez que na mesma não se adiciona sais solúveis.

Além de ser um processo ambientalmente correto devido a menor quantidade de energia gasta durante a reação e menor geração de resíduos, há também outras vantagens, como a insensibilidade a AGL, a produção de resíduos com menos contaminantes, condições reacionais brandas, reutilização das enzimas e a fácil recuperação do produto.

Contudo, esse processo também apresenta algumas desvantagens como o baixo rendimento da catálise enzimática havendo uma necessidade grande de manter as condições adequadas do meio reacional para que as enzimas não sofram desativação, também é preciso um controle rígido da quantidade de álcool no meio uma vez que o mesmo tem efeitos negativos sobre as enzimas, e por fim, o elevado custo da aquisição das enzimas e ainda há pouco conhecimento desenvolvido para esse tipo de catálise em larga escala.

1.5.6. Outras catálises

Outros métodos também foram desenvolvidos a fim de se produzir biodiesel ou outros biocombustíveis, como o craqueamento catalítico, os processos supercrítico, in situ, ou também outros que aceleram outras catálises já conhecidas, como o uso de microondas ou ultra-som.

O craqueamento catalítico é comumente confundido com a transesterificação principalmente pelo fato desse processo não produzir ésteres alquílicos derivados de ácidos graxos, mas sim promover a pirólise da matéria-prima, contudo o mesmo produz um biocombustível de propriedades muito semelhantes ao diesel. Esse processo consiste na aplicação de altas temperaturas (300 a 400°C) e catalisadores metálicos na pirólise do combustível [12,36].

De modo muito semelhante ao craqueamento catalítico há também os processos supercríticos que se baseiam em elevadas temperaturas e pressões a fim de promover a reação de transesterificação na ausência de catalisadores. O uso de elevadas pressões e temperaturas faz com que o metanol passe a um estado supercrítico reduzindo a sua constante dielétrica e promovendo a formação de apenas uma fase ao se misturar os triglicerídeos realizando assim a conversão em ésteres alquílicos sem a necessidade de catalisadores [12,20].

O processo in situ é um método empregado para se reduzir custos e etapas do processamento, sendo baseado na realização das etapas de extração do óleo e transesterificação em um único sistema, ou seja, a transesterificação deve ocorrer

concomitantemente com a extração, contudo, esse método não se mostrou muito eficiente uma vez que a quantidade de impurezas e materiais que influenciam no catalisador é enorme, o que normalmente resulta em resultados baixos rendimentos reacionais, mas pode chegar a rendimentos de 95% em condições otimizadas ^[12,16,18,20].

Outros meios que vem sendo estudados é a utilização de microondas ou ultra-som em conjunto das catálises homogêneas ou heterogêneas para se conseguir aumentar a velocidade da reação, sendo que essas técnicas são baseadas em fatores diferentes, pois o uso de microondas favorece a vibração molecular e uma oscilação dos grupos polares na molécula e a quantidade de colisões efetivas, além disso, o aquecimento por microondas proporciona um aquecimento uniforme, rápido e barato, comparando com o aquecimento convencional ^[12,16,20].

Já o ultra-som promove uma melhor mistura do álcool/triglicerídeos através da formação de micro bolhas promovendo uma miscibilidade em sistema heterogêneos, além disso, promove uma maior quantidade de energia disponível no meio providenciando suficiente energia de ativação para iniciar a reação de transesterificação. Por fim, essas duas técnicas também melhoram a reação e a cadeia produtiva, pois proporcionam o uso de menores razões molares de álcool/óleo, menor quantidade de catalisador e economia devido ao menor gasto energético ^[12,16,20].

1.6. Biodiesel – Propriedades físico-químicas

O biodiesel vem se mostrando uma enorme potencialidade brasileira, se destacando por ter atingido uma produção superior a 2,4 milhões de m³ por ano em menos de 5 anos de produção.

Apesar do crescimento na produção, o comportamento do biodiesel frente às diversas condições de armazenamento ainda não são totalmente compreendidas, se fazendo necessários muitos estudos a respeito de suas propriedades físico-químicas, oxidativas, térmicas, entre outras.

Sabe-se também que o Biodiesel produzido de diferentes oleaginosas produz biocombustíveis de diferentes propriedades físico-químicas e oxidativas, do mesmo modo óleos vegetais também sofrem a mesma oxidação que é advinda da presença de substâncias oxidantes e pró-oxidantes como teor de água, presença de oxigênio, peróxidos, hidroperóxidos e metais ^[12].

O uso de fontes diversas acarreta um problema quanto a variação da densidade com a temperatura, ou seja, dependendo da sua matéria-prima o coeficiente de dilatação térmico é diferente devido a sua composição em ácidos graxos ser diferenciada.

Além disso, principalmente, quando o biodiesel é purificado empregando lavagens aquosas, é necessário a realização de uma etapa de secagem de grande importância, a fim de que seja retirada a maior quantidade de água possível, pois o biodiesel pode sofrer hidrólise dos seus constituintes resultando em perda da qualidade do combustível aumentando os AGL e diminuindo a estabilidade à oxidação.

1.7. O Futuro do mercado de biodiesel

O mercado mundial tende a absorver cada vez mais o biodiesel assim como ocorreu com o álcool combustível com o advento do motor total flex. De modo semelhante, espera-se que os motores sejam modificados ou adaptados para o uso desse novo biocombustível e com isso o biodiesel torne-se uma alternativa ao diesel e não somente um aditivo.

A produção de biodiesel está intimamente ligada ao mercado de óleos vegetais, sua principal matéria-prima. Contudo, com o desenvolvimento de novos processos, diversificação das matérias-primas, melhoras nos catalisadores e métodos de purificação, acredita-se que o biodiesel se tornará um forte concorrente para o diesel.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais do trabalho

Os objetivos principais da execução desse trabalho foram:

- Avaliar a produção do biodiesel metílico de pinhão-mansão.
- Avaliar as características físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansão produzido a partir de diferentes catálises.
- Observar o comportamento do combustível em diferentes condições de temperatura.

2.2. Objetivos específicos do trabalho

Os principais objetivos desse trabalho foram:

- Analisar as dimensões do fruto e semente de pinhão-mansão determinando a quantidade mássica de casca e semente.
- Extrair o OPm por diferentes solventes determinando a influência do solvente no rendimento da extração e caracterizar utilizando técnica de Cromatografia em Camada Delgada (CCD).
- Produção de BPmOH, BPmD e BPmH a partir do óleo bruto e refinado de pinhão-mansão por diferentes rotas catalíticas.
- Acompanhamento da produção de BPmOH e BPmH por CCD.
- Caracterização por CCD do óleo vegetal bruto e refinado de pinhão-mansão, assim como os BPmOH, BPmD e BPmH dos mesmos.
- Caracterização físico-química do óleo vegetal bruto e refinado de pinhão-mansão, assim como os BPmOH, BPmD e BPmH dos mesmos.
- Estudo da secagem do biodiesel metílico de pinhão-mansão.
- Estudo da densidade do Biodiesel Metílico de pinhão-mansão em função da temperatura.

3. Procedimentos experimentais

3.1. Análise dos frutos de pinhão-mansó

As Figura 13 e Figura 14 mostram exemplos dos frutos e sementes obtidas na cidade de Uberlândia-MG (48°30'S, 18°91'W, com altura aproximada de 688 m), sendo o desenvolvimento das plantas regido por intempéries naturais.



Figura 13: Frutos de pinhão-mansó da universidade federal de Uberlândia.



Figura 14: Sementes de pinhão-mansó da universidade federal de Uberlândia.

As sementes e frutos foram avaliados pelo comprimento (mm), largura (mm) e espessura (mm), através da utilização de um paquímetro digital, obtendo assim, as medidas médias, desvio médio absoluto e variância, sendo, as medidas determinadas conforme a Figura 15:

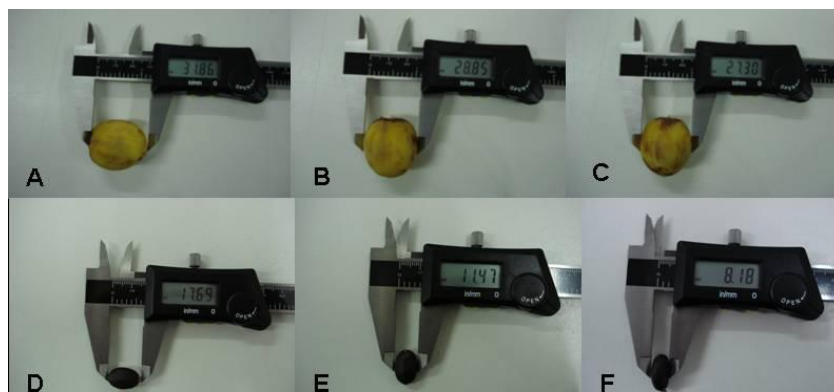


Figura 15: Exemplificação das determinações morfométricas do fruto e semente.

A e D: Determinação do comprimento do fruto e semente

B e E: Determinação da largura do fruto e semente

C e F: Determinação da espessura do fruto e semente

Em seguida, utilizando uma balança SHIMADZU Y220, as amostras de frutos foram pesadas individualmente, e separadas em casca e semente, pesadas separadamente, determinando a quantidade percentual de massa de cada componente.

Por fim, triturou-se uma amostra das sementes a fim de determinar o máximo de perda de massa após um processo de secagem em estufa a 70°C obtendo assim um material pronto para a extração do óleo vegetal.

3.2. Estudo do rendimento da extração do óleo vegetal de pinhão-manso

Os óleos vegetais podem ser extraídos de 2 formas: por prensagem ou por solvente. A prensagem é um método físico de retirada do óleo no qual ocorre a formação de uma grande borra no óleo extraído, proveniente de resíduos da torta que são arrastados pelo óleo durante a extração.

O uso de solventes favorece a formação de um óleo de melhor qualidade assim como um maior rendimento na extração do óleo vegetal, contudo, trata-se de um método o dispendioso devido a perda do solvente durante o processo.

O trabalho foi desenvolvido utilizando um sistema de extração por solvente em Soxhlet buscando obter um óleo vegetal de melhor qualidade. A fim de determinar qual solvente foi mais eficiente na extração do óleo vegetal empregou-se 6 solventes diferentes (metanol, etanol, acetona, clorofórmio, diclometano, hexano) determinando o rendimento em massa de óleo extraído. Entretanto, na extração de óleos vegetais, o emprego de um solvente inadequado pode favorecer a extração de outros constituintes indesejáveis da amostra (fosfatídeos, ceras, polióis, taninos dentre outros extrativos) que podem reagir com o óleo vegetal, promovendo modificações na sua composição.

3.3. CCD dos óleos vegetais extraídos por solventes diversos

A CCD é uma técnica utilizada na separação dos diferentes constituintes de uma amostra, empregando um solvente ou uma mistura de solventes adequados.

Para a execução das análises empregou-se uma mistura de solventes eficientes na caracterização de óleos vegetais e seus ésteres ^[36]. Essa mistura consiste em hexano:acetato de etila:ácido acético na proporção volumétrica 100 : 5,5 : 2,8.

Utilizando, uma placa de sílica comercial Alugram[®] SIL G 20 cm x 20 cm x 0,20 mm da marca Macherey-Nagel, da qual retirou-se placas menores de aproximadamente 10 cm x 4 cm x 0,20 mm nas quais foram impregnadas utilizando um capilar de vidro a fim de conseguir mínimas adições de amostras a cerca de 1cm da base

da placa em linha horizontal com espaçamento aproximado de 0,75 cm. Após a conclusão da inserção das amostras a placa foi transferida para uma cuba de base quadrada de lado 4,0 cm, contendo cerca de 3 mL da mistura do solvente de arraste onde ocorreu a percolação do solvente pela placa até a distância de cerca de 1 cm da borda superior.

Percolado o solvente, a placa foi retirada da cuba para que ocorresse a secagem da placa e posterior verificação dos resultados, na placa de sílica, utilizando uma cuba contendo cristais de iodo, sendo revelados os diferentes constituintes devido à presença de sinais cromatográficos de coloração escura nas placas, conforme a Figura 16.

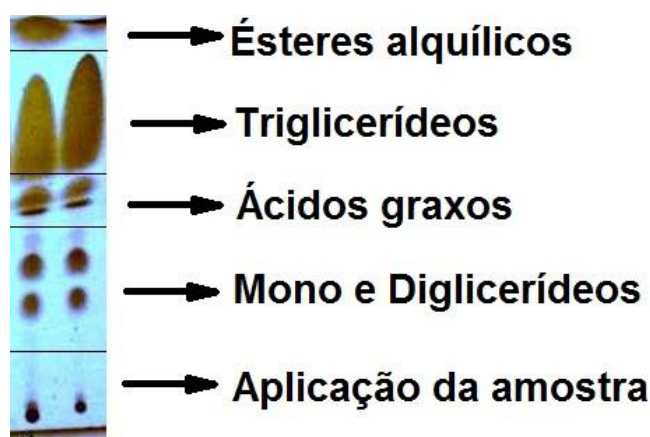


Figura 16: Regiões da CCD de amostras de diferentes óleos vegetais

Após a revelação, as placas cromatográficas foram digitalizadas em uma impressora multifuncional Lexmark 1200 series e suas imagens salvas para serem editadas e apresentadas.

3.4. Produção dos ésteres metílicos

A transesterificação é o método mais amplamente utilizado na conversão de triglicerídeos em ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos de cadeia longa.

O processo de transesterificação consiste em promover a mistura entre um álcool de cadeia curta e o óleo vegetal, auxiliado pelo emprego de um catalisador, sob determinadas condições de temperatura, tempo e agitação.

A produção dos ésteres metílicos foi feita através de três metodologias otimizadas diferentes: catálise alcalina, catálise ácida ^[36] e catálise dupla.

Além disso, em cada uma das catálises empregou-se o óleo vegetal bruto e o óleo vegetal refinado cedido pela empresa BIOAUTO MT AGROINDUSTRIAL LTDA que é especializada no refino de OPm.

3.4.1. Catálise alcalina

Na busca pelas melhores condições reacionais empregou-se uma metodologia otimizada no próprio laboratório, em seguida, a produção do BPmOH foi realizada à temperatura ambiente, com uma razão 10:3 (v/v) do óleo em relação ao álcool e 2% em massa de KOH (catalisador) em relação à massa do óleo.

A mistura permaneceu sob agitação por barra magnética por 1 hora em frasco de vidro. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação e foi mantida em repouso por 1 hora até a completa separação da fase rica em glicerina (fase inferior) e da fase rica em ésteres metílicos (fase superior).

Removeu-se a fase inferior do funil de decantação e realizou-se 4 lavagens com água destilada quente (temperatura aproximada de 85°C) do produto obtido, buscando retirar os resíduos, subprodutos e excedentes de álcool ou catalisador.

Toda a água de lavagem foi drenada juntamente com outros resíduos e colocados em um frasco. Em balão de fundo redondo se recolheram os ésteres metílicos que foram levados a um sistema de destilação a pressão reduzida para um processo de secagem que foi realizado a 100 mmHg, 100 rpm e 80°C por um período de 1 hora.

O produto final foi transferido para um frasco de vidro envolto em papel alumínio e mantido ao abrigo da luz a temperatura ambiente para posterior análise.

3.4.2. Catálise ácida

De modo semelhante a catálise alcalina, a metodologia empregada na produção do BPmH também foi otimizada no próprio laboratório, e baseada em uma tese de doutorado ^[36], sendo realizada com uma razão 1:1 (m/m) do óleo em relação ao álcool e 3% em massa de H₂SO₄ (catalisador) em relação a massa do óleo.

A mistura permaneceu sob refluxo em ebulição por um período de 10 horas em um balão de fundo redondo de vidro. Decorrido o tempo e após o resfriamento do sistema transferiu-se a mistura para um funil de decantação por 1 hora para a separação de fases.

Transferiu-se a fase inferior do funil de decantação para outro funil de decantação no qual se realizaram 4 lavagens com água destilada quente (temperatura aproximada de 85°C) do produto obtido, buscando retirar os resíduos, subprodutos e excedentes de álcool ou catalisador.

Observa-se a formação de 2 fases, sendo, a fase superior rica em metanol e glicerina, enquanto na fase inferior se encontram os ésteres metílicos.

Toda a água de lavagem foi drenada juntamente com outros resíduos e colocados em um frasco. Em balão de fundo redondo se recolheram os ésteres metílicos que foram levados a um sistema de destilação a pressão reduzida para um processo de secagem que foi realizado a 100 mmHg, 100 rpm e 80°C por um período de 1 hora.

O produto final foi transferido para um frasco de vidro envolto em papel alumínio e mantido ao abrigo da luz a temperatura ambiente para posterior análise.

3.4.3. Catálise dupla

Depois de otimizadas as condições reacionais, realizou-se a execução da produção do BPmD em duas catálises anteriormente citadas. Primeiramente, realiza-se a catálise ácida, a fim de converter os AGL e parte dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Uma vez reduzidos os AGL da matéria-prima, inicia-se a segunda etapa, a catálise alcalina, que será responsável pela maior conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

A primeira etapa consiste no emprego de uma catálise ácida com razão 1:1 (m/m) do óleo em relação ao álcool e 3% em massa de H₂SO₄ (catalisador) em relação à massa do óleo, contudo com um período reacional de apenas 6 horas e perfazendo as outras etapas (decantação, lavagem e secagem).

A segunda etapa é uma catálise alcalina nas mesmas condições descritas anteriormente, excetuando a quantidade de catalisador que foi reduzida a 1% da massa do óleo empregado, e seguindo todas as demais etapas (decantação, lavagem e secagem).

3.5. Acompanhamento da reação de transesterificação através de CCD

A fim de observar se a conversão em ésteres metílicos estava devidamente ocorrendo por meio dos diferentes catalisadores, fez-se uso da CCD, monitorando o comportamento das reações de transesterificação por catálise alcalina ou ácida.

As alíquotas foram retiradas do processo de produção do biodiesel metílico de óleo vegetal refinado através da catálise ácida que durou 11 horas, sendo retiradas alíquotas da mistura reacional em intervalos de 2 horas, retirando-se a primeira alíquota com 1 hora de reação. Em seguida, as mesmas foram submetidas a uma análise de CCD conforme o item 2.3.

Semelhante à catálise ácida, a catálise alcalina do óleo vegetal refinado de pinhão-mansão também foi observada. Contudo, as alíquotas foram retiradas nos

seguintes tempos reacionais: 20, 40, 60 e 80 minutos. As análises por CCD foram realizadas conforme o item 2.3.

3.6. Comparativo das reações de transesterificação através de CCD

Realizou-se, também, um comparativo entre a conversão em ésteres metílicos em placa cromatográfica com o intuito de comparar os produtos das diferentes catálises determinando se o método foi eficiente.

Para isso retirou-se alíquotas dos produtos das reações do óleo bruto e refinado de pinhão-mansão pelas catálises ácida, alcalina e dupla.

As condições de preparo da placa, solvente, percolação do solvente e revelação das placas cromatográficas já foram descritas no item 2.3. Em seguida, as placas foram digitalizadas para serem apresentadas.

3.7. Estudo da secagem do BPmOH

Apesar de o biodiesel ser composto de ésteres alquílicos que possuem como principal característica a hidrofobicidade, o mesmo apresenta uma pequena quantidade de água em sua composição, além disso, caso o teor de água presente nesse combustível seja elevado pode ocasionar problemas em todo o motor, como a formação de borra, incrustações e um maior desgaste do motor ^[12].

Essa presença também causa efeitos negativos durante a reação de transesterificação e na estocagem ocasionando a formação de sabão, emulsões reduzindo a ação do catalisador e o rendimento reacional ^[11, 12, 29, 40].

Pelo fato de todo o biodiesel produzido ter sido feito a partir de OPm, logo, a sua constituição não deve modificar significativamente, portanto, para o teste da secagem utilizou-se apenas o biodiesel mais representativo dos processos convencionais, que é o BPmOH de óleo refinado.

A fim de observar o comportamento desse biodiesel perante diferentes metodologias otimizadas de secagem, determinando o teor de água após cada um dos processos. Contudo, para garantir a exatidão da análise e que o biodiesel após essa etapa de secagem obedece à especificação da ANP, utilizou-se um aparelho Karl Fischer coulométrico de acordo com a norma D6304 conforme a Tabela 2.

O primeiro método de secagem consistiu no uso de secantes (Na_2SO_4 , Sílica e CaCl_2) previamente secos em estufa a 120°C por 2 horas. Adicionou-se uma massa conhecida de BPmOH em frasco âmbar e adicionou-se 10% de secante em relação a

massa do biodiesel. Vedou-se o frasco com tampa e batoque e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 60 minutos. Decorrido o tempo, filtrou-se a amostra em papel de filtro qualitativo e determinou-se em triplicata o teor de umidade de acordo com a norma D6304.

O método seguinte consiste em avaliar o uso da estufa na secagem, sendo que a amostra foi transferida para um frasco âmbar aberto e o mesmo foi transferido para uma estufa previamente aquecida a 100°C e mantido a essa temperatura por 60 minutos. Decorrido o tempo retirou-se a amostra da estufa, realizando a determinação do teor de água em seguida.

Por fim, realizou-se a secagem de um sistema de rota evaporação em diferentes temperaturas (60 e 80 °C), rotação de 80 rpm e uma pressão de 100 mmHg. Manteve-se a amostra nessas condições por 60 minutos, retirando-a em seguida e analisando o teor de umidade.

3.8. Caracterização físico-química dos óleos vegetais e ésteres metílicos

As análises de caracterização físico-química para os óleos vegetais foram: cor ASTM, densidade a 20°C, estabilidade à oxidação, índice de acidez, índice de refração a 20°C, índice de saponificação e viscosidade cinemática a 40°C. Enquanto que para os ésteres metílicos produzidos foram realizadas as análises de: cor ASTM, densidade a 20°C, estabilidade à oxidação, glicerina livre, índice de acidez, índice de peróxidos, ponto de fulgor, resíduo de carbono e viscosidade cinemática a 40°C.

Os métodos analíticos realizados em triplicata foram baseados nas seguintes normas técnicas descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Normas analíticas de referência utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos dos óleos e ésteres metílicos.

Parâmetros	ABNT	ASTM	EN
Cor ASTM		1500	
Densidade a 20° C	NBR 7148	D-1298	ISO 3675
Estabilidade à oxidação a 110°C			14112
Glicerol Livre	NBR 15771		
Índice de acidez	NBR 14448	D-664	14104
Índice de Refração a 20 °C	MB-299		
Índice de Saponificação	MB-75		
Índice de Peróxidos	NBR 9678		
Ponto de Fulgor	MB-50	D-92	
Resíduo de carbono		4530	
Teor de água		D-6304	ISO 12937
Viscosidade Cinemática a 40° C	NBR 10441	D-445	ISO 3104

3.8.1. Determinação da cor ASTM

Esta análise tem como por objetivo comparar a coloração dos diferentes biodieseis seguindo um padrão ASTM da marca Orbeco Hellige, no qual cada cor recebe uma numeração específica, sendo que quanto mais escura, maior será o valor designado a amostra.

A metodologia é simples, necessitando apenas de um colorímetro padrão como o da Figura 17 para realizar a análise de cor ASTM com 2 cubetas, sendo uma para adicionar cerca de 20 mL da amostra a ser analisada e na segunda cubeta água destilada que será utilizada como branco no critério comparativo. Observa-se então a coloração da amostra comparando com o padrão e regula-se o ajuste do colorímetro de modo a obter cores o mais similares possível. O resultado é dado por uma escala que varia de acordo com o ajuste utilizado.



Figura 17: Colorímetro Orbeco-Hellige para determinação de Cor ASTM.

3.8.2. Determinação da densidade a 20⁰C

A densidade foi determinada utilizando um picnômetro calibrado de 25 mL em um banho termostático a 20,0⁰C e determinando a massa do conjunto em uma balança semi-analítica.

3.8.3. Determinação da estabilidade à oxidação

A medida de estabilidade à oxidação foi feita pelo equipamento Biodiesel Rancimat 873 da Metrohm e operado através do auxílio do software Biodiesel Rancimat 873 Control.

Nesse aparelho a amostra é prematuramente envelhecida por um processo de decomposição térmico e oxidativo provocado em um tubo aquecido a 110⁰C e uma vazão de ar atmosférico seco de 10L/h, por um sistema conforme a Figura 18.

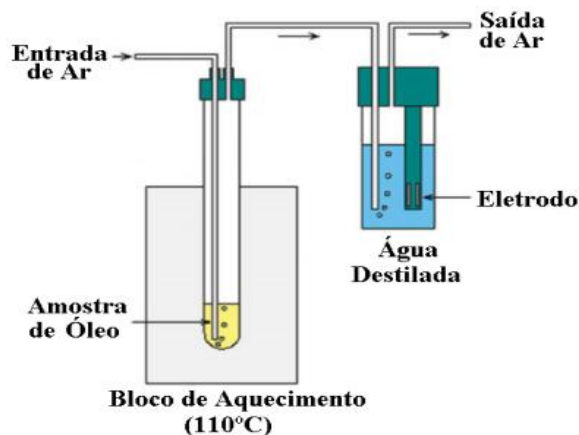


Figura 18: Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873

3.8.4. Determinação da glicerina livre

Inicialmente separou-se uma amostra de 3 g de biodiesel em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4 v/v), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL.

A glicerina livre foi determinada com a solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até a coloração ficar um pouco mais clara. Em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até a viragem do analito, ou seja, quando a solução estava incolor.

3.8.5. Determinação do índice de acidez

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer. Adicionou-se 25 mL de solução de tolueno-álcool (2:1), previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir a coloração rósea. Anotou-se o volume de solução de KOH necessário para titular a solução.

3.8.6. Determinação do índice de refração a 20°C

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, peróxidos e outros componentes.

Para realizar a análise é preciso que primeiro seja feito o ajuste da aparelhagem de modo que o refratômetro de Abbé possua um sistema de circulação de água a 20⁰C, fazendo que a água circule por meio dos prismas deixando a amostra a essa temperatura. Além disso, utiliza-se uma lâmpada de vapor de sódio como fonte de luz, emitindo um comprimento de onda de 589,3 nm nos prismas do refratômetro.

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

3.8.7. Determinação do índice de saponificação

Pesou-se 5g da amostra, e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 250 mL. Adicionou-se então, 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 4% (m/v).

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

Ao término do tempo, foi adicionado 3 gotas da solução de fenolftaleína e, ainda quente, titulou-se a mistura utilizando uma solução padrão de HCl 0,5 mol.L⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea.

3.8.8. Determinação do índice de peróxido

Este método determina todas as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação das cadeias dos ácidos graxos. Contudo, qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise.

Para a análise utilizou-se um aparelho de titulação automática da Metrohm Pensalab chamado Titrino Plus 848, o qual foi preparado com uma solução de tiosulfato 0,1mol L⁻¹ padronizado com dicromato de potássio, sendo que o ponto final da determinação é dado por um eletrodo potenciométrico de platina.

O preparo da solução a ser titulada é feito pesando 5 g da amostra em um béquer de 100 mL. Adicionou-se 30 mL de uma solução 3:2 de ácido acético:clorofórmio, respectivamente, e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz por exatamente 1 minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e então colocou-se a amostra no titulador automático sob agitação constante e inseriu-se o valor da massa da amostra utilizada no local especificado pelo software do aparelho.

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

O resultado foi dado pelo próprio aparelho o qual através da segunda derivada da curva gerada determinou o ponto final da titulação.

3.8.9. Determinação do ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a mais baixa temperatura, na qual a aplicação da chama-piloto provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido.

Para essa determinação utilizou-se um aparelho de Ponto de Fulgor vaso aberto Cleveland. O funcionamento do aparelho consistiu em passar sobre a amostra uma pequena chama-piloto de diâmetro máximo de 5 mm a no máximo 2 mm da cuba de amostragem a intervalos de tempo especificados de modo que a chama a cada vez que passasse sobre a cuba apresentasse sentido alternado e permanecesse sobre a cuba por cerca de 1s. Posicionou-se um termômetro com seu bulbo imerso na amostra dentro da cuba de modo a não tocar o fundo da cuba, conforme a Figura 19.

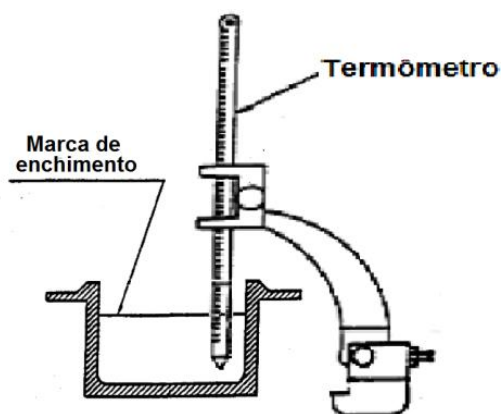


Figura 19: Esquema de determinação de Ponto de fulgor.

O ensaio consistiu em aquecer a cuba de ensaio preenchida com amostra até o nível especificado (aproximadamente 75 mL de amostra). Aqueceu-se a amostra

rapidamente no início da análise, porém, ao se aproximar da provável temperatura de inflamação da amostra, reduziu-se o aquecimento. Utilizou-se um aquecimento de cerca de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. por volta de 56°C antes da temperatura esperada; a 28°C antes do resultado empregou-se um aquecimento de 2°C por minuto até o ponto de fulgor que foi identificado conforme a definição dada anteriormente.

3.8.10. Determinação do resíduo de carbono

Primeiramente, o cadinho de porcelana foi aquecido em uma mufla a 550°C mantendo-o assim por no mínimo 1 hora. Desligou-se a mufla e aguardou-se até que a mesma resfriasse a temperatura ambiente.

Em seguida, após seu resfriamento, o cadinho foi transferido para um dessecador utilizando uma garra metálica, e após 1 hora no dessecador, o mesmo foi pesado e a Massa Inicial foi determinada. Posteriormente, adicionou-se ao cadinho cerca de 50 g da amostra e retornou-o à mufla a fim de realizar outro aquecimento à 550°C , mantendo-o até a carbonização de todo o material. Após a carbonização, desligou-se a mufla e aguardou-se o resfriamento do aparelho.

O cadinho foi transferido para um dessecador, mantendo-o ali por mais 1 hora, sendo, em seguida pesado determinando a massa final.

3.8.11. Determinação da viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática corresponde a um importante parâmetro a se determinar no biodiesel, podendo ser um indício de que o biodiesel ainda contém triglicerídeos ou ainda promoverá uma baixa fluidez do combustível durante a injeção na câmara de combustão do motor a diesel ocasionando desgaste da bomba injetora, queima inadequada do combustível ou até entupimento dos bicos injetores.

O viscosímetro utilizado trata-se de um viscosímetro de Ostwald (viscosímetro capilar) o qual foi calibrado com um óleo mineral OP6 com viscosidade cinemática a 40°C de $6,023 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo que, a mesma foi realizada através da determinação do tempo de escoamento do óleo padrão.

Para se determinar o tempo de escoamento utilizou-se um sistema composto por um banho termostático a 40°C , conectado a uma cuba na qual o viscosímetro permanecia imerso, conforme a Figura 20.

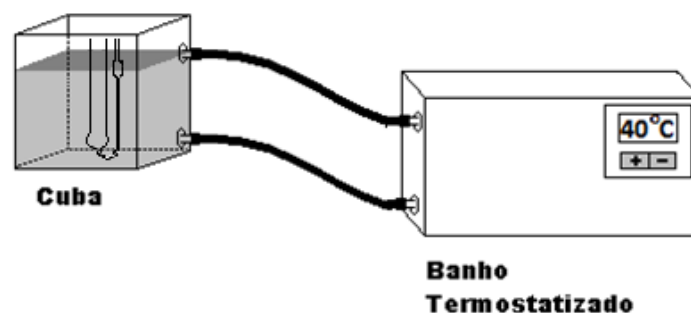


Figura 20: Esquema do sistema de determinação de viscosidade cinemática a 40°C.

A amostra foi adicionada ao bulbo do viscosímetro utilizando uma pipeta de 10,00mL, e em seguida aguardou-se cerca de 30 minutos para a homogeneização do sistema. Por seguinte, determinou-se o tempo ao qual a amostra necessita para percorrer do ponto A ao ponto B no viscosímetro. Para isso utilizou-se um pipetador para elevar o nível da amostra acima do ponto A, em seguida, retirou-se o pipetador permitindo a amostra correr livremente até o ponto A. Ao passar por A disparou-se um cronômetro que foi cessado assim que o nível da amostra ultrapassou o ponto B determinando o tempo de escoamento da amostra, como observado na Figura 21.

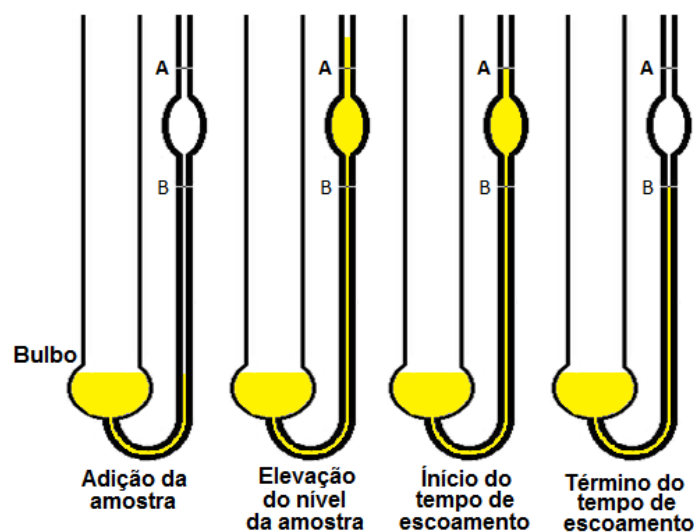


Figura 21: Esquema da análise de viscosidade em viscosímetro de Ostwald.

Após a determinação do tempo de escoamento do óleo padrão, se determinou a constante referente ao viscosímetro calculada. Calculada a constante do viscosímetro capilar, realizou-se a determinação do tempo de escoamento da amostra e determinou-se a viscosidade cinemática.

3.9. Análise da massa específica do BPmOH.

Utilizou-se o BPmOH para a determinação das densidades no equipamento modelo DA-500 do fabricante Kyoto, de acordo com a norma ASTM D-4052, na faixa de temperatura de 10 a 50°C com intervalos de 5°C. A partir destes dados de densidade em função da temperatura construiu-se um gráfico calculando-se o algoritmo o qual podemos utilizar para descrever como a densidade varia em função da temperatura.

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização morfométrica do fruto e da semente

As análises morfométricas dos frutos e sementes foram realizadas em uma amostragem de 20 frutos maduros e 15 frutos secos e os seus resultados mostrados a seguir na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização morfométrica dos frutos e sementes de pinhão-mansão

Classificação	Medida	Média	Desvio médio absoluto
Frutos maduros	Comprimento (mm)	27,88	0,13
	Largura (mm)	24,29	0,52
	Espessura (mm)	23,61	0,60
Frutos secos	Comprimento (mm)	25,36	0,55
	Largura (mm)	21,07	0,80
	Espessura (mm)	19,59	0,30
Sementes	Comprimento (mm)	17,89	1,02
	Largura (mm)	11,05	0,44
	Espessura (mm)	8,55	0,55

A análise morfométrica mostra que o fruto do pinhão-mansão apresenta um caráter esférico, enquanto a semente já possui uma forma elipsóide. Comparado à literatura ^[31,41,42] os valores médios morfométricos são semelhantes às espécies de outros estados brasileiros. Do mesmo modo, a porcentagem de massa da semente é proporcional a massa dos frutos secos devendo estar na faixa 55 a 66,5% ^[31,42], sendo o restante da massa relativo à casca do fruto como descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Quantidade mássica dos diferentes constituintes do fruto

Classificação	Parte da planta	Médias	Desvio médio absoluto	Percentual
Frutos Maduros	Casca (g)	4,4535	1,076	61,3
	Semente (g)	2,7110	0,1598	38,6
	Total (g)	7,1700	1,017	99,9
Frutos Secos	Casca (g)	0,8724	0,1265	33,7
	Semente (g)	1,7369	0,3340	66,3
	Total (g)	2,6098	0,4077	100,0

Como observado na Tabela 4 a diferença nas massas é significativa nos diferentes componentes do fruto e principalmente quando o fruto é seco, podendo observar visualmente uma redução considerável em seu tamanho, como observado na

Tabela 3. Isso se deve ao fato do teor de água presente no fruto que após a secagem perde grande quantidade de água e materiais voláteis. Observa-se também que a diferença na massa é grande na casca e na semente, de modo que a relação da massa da semente em relação a massa da casca se inverte após a secagem.

Devido ao fato da semente ser a parte que contém o óleo vegetal, os estudos da secagem foram voltados para essa parte do fruto. As sementes de pinhão-mansó foram escolhidas aleatoriamente, trituradas, secas e mantidas em estufa a 70°C até massa constante, aproximadamente 48 horas, obtendo os resultados descritos na Tabela 5.

Tabela 5: Estudo da secagem de sementes de pinhão-mansó em estufa a 70°C.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa de voláteis (g)	% de voláteis
20,0390	13,9791	6,0599	30,24
40,0220	27,9826	12,0394	30,08
10,0785	7,0623	3,0162	29,93
10,5007	7,3956	3,1051	29,57
396,10	278,27	117,83	29,75
Média			29,91
Desvio médio absoluto			0,26

A secagem da semente é uma etapa importante antes da extração do óleo vegetal para a obtenção de um óleo de melhor qualidade, pois a presença de água pode ocasionar a formação de AGL. Além disso, a secagem se faz necessária para uma melhor qualidade do material dado que a presença de água torna o ambiente promissor à proliferação de bactérias e fungos. O estudo mostrou que as sementes trituradas apresentaram cerca de 30% m/m de água e materiais voláteis.

4.2. Estudo do rendimento da extração do óleo vegetal de pinhão-mansó

Depois de obter as sementes de pinhão-mansó secas, realizou-se a extração do óleo vegetal com diferentes solventes a fim de averiguar possíveis diferenças no rendimento da extração e na composição do óleo vegetal.

No emprego dos diferentes solventes observou-se o rendimento descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Rendimento em massa da extração de OPm por diferentes solventes

Solvente	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença da massa (g)	Extrato obtido (g)	Rendimento (% massa)
Hexano	60,00	38,43	21,57	22,30	35,95
Acetona	75,00	49,22	25,78	27,41	34,37
Diclorometano	60,32	38,63	21,69	21,55	35,96
Clorofórmio	78,15	50,56	27,59	27,71	35,30
Metanol	50,00	43,58	6,42	7,82	12,84
Etanol	40,31	26,65	13,66	18,63	33,89

Observa-se que a utilização dos diferentes solventes, excetuando o metanol, não afetou o rendimento da extração significativamente, e obtendo seu máximo no uso do clorofórmio, diclorometano e hexano.

O emprego de solventes apolares (hexano, diclorometano e clorofórmio) se mostrou mais eficiente comparado aos demais, obtendo os maiores rendimentos, o que é um resultado esperado dado a não-polaridade da longa cadeia dos ácidos graxos constituintes do óleo. Entretanto, óleos vegetais também são solúveis em etanol o que favorece a extração empregando este solvente. Contudo, o metanol já é muito polar e não solubiliza muito bem em óleo formando uma mistura em 2 fases, logo, a sua extração foi pouco eficiente além de promover a extração de uma outra fração polar da amostra, o que pode ser observado nas Figura 22 e Figura 23 devido à formação de 2 fases de modo que provavelmente uma seja polar e outra apolar, e como a fase superior aparenta ter um caráter oleoso, a mesma é a fase apolar.



Figura 22: Produto da extração da semente seca de pinhão-mansão com metanol.

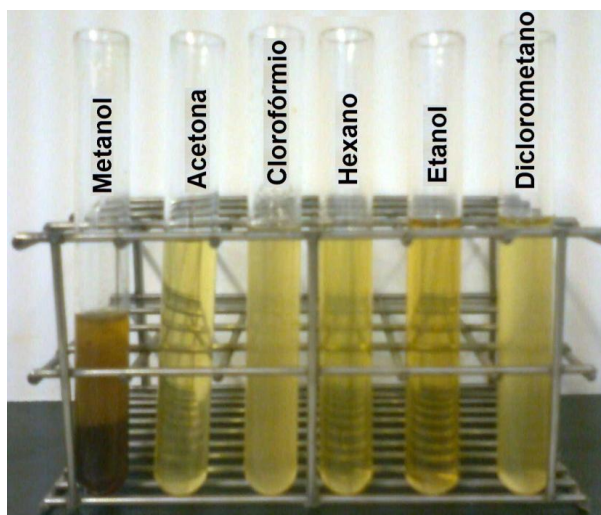


Figura 23: Amostra de OPm extraído com diferentes solventes.

O aspecto observado na maioria dos óleos extraídos foi uma coloração levemente amarelado e um leve odor característico da semente de pinhão-manso misturado com os respectivos solventes utilizados. Devido à dificuldade na retirada desse resíduo do solvente, foi necessário deixar as amostras abertas sobre a bancada por um período de 48 h para a retirada desse odor residual.

A formação de duas fases comprova que a utilização de solventes polares favorece a extração de outros constituintes presentes na semente do pinhão-manso ou que o mesmo trata-se de um solvente reativo, o que também pode ser observado na amostra extraída com, etanol devido à presença de uma coloração um pouco mais escura do que as demais amostras.

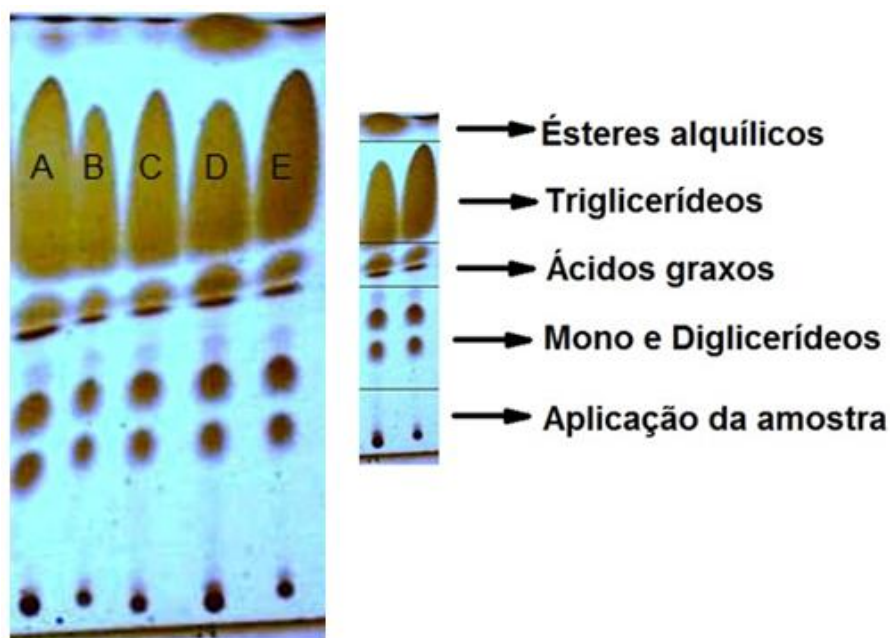
O emprego de alcoóis como solvente na extração de óleos vegetais não é comum, no entanto, na literatura há estudos da reação de transesterificação *in situ*, ou seja, a extração do óleo é feita concomitantemente com a sua transesterificação realizando a produção dos ésteres alquílicos em uma etapa de reação e a partir da matéria prima bruta.^[43,44,45]

Entretanto, o metanol é pouco miscível ao óleo, promove a extração de outras impurezas e apresentou um baixo rendimento se mostrando uma escolha inadequada, enquanto o óleo extraído com etanol apresentou-se muito semelhante aos outros óleos além de ter obtido um rendimento apreciável se mostrando uma alternativa interessante para ensaios de transesterificação *in situ*.

Priorizando obter o melhor rendimento na extração e a qualidade garantida do óleo escolheu-se o hexano pelo fato da sua maior empregabilidade na indústria de óleos vegetais além dos fatores econômicos e ambientais.

4.3. CCD dos óleos vegetais extraídos por solventes diversos

As amostras de óleos vegetais extraídas por diferentes solventes foram analisadas por CCD conforme a Figura 24.



*(A=acetona, B= clorofórmio, C= hexano, D= etanol e E= diclorometano)

Figura 24: CCD do OPm extraído por diferentes solventes

Observa-se uma pequena variação entre os sinais cromatográficos devido ao fato das limitações da técnica aplicada, sendo possível uma análise qualitativa comparativa utilizando esta técnica.

Utilizando como modelo a Figura 16 (pag.22), nota-se que os sinais cromatográficos entre as amostras apresentam propriedades muito semelhantes para todas as amostras com relação ao teor de AGL, mono, di e triglicerídeos, comprovando a presença de todos os constituintes nos óleos vegetais e comprovando a semelhança de todas as amostras.

Contudo, a presença de pequenos sinais cromatográficos em determinadas regi  es são indícios da presença de outros componentes no óleo vegetal que não podem ser classificados segundo essa metodologia, como por exemplo, nas amostras A, B, C e E, onde se encontram um pequeno sinal cromatográfico muito próximo a regi  o dos ésteres ao se comparar com a Figura 16, lembrando que o óleo não foi purificado, o que pode ocasionando alguns sinais relativos às impurezas muito apolares presentes, podendo pertencer principalmente às seguintes classes de compostos: ceras, fosfatídeos,

terpenos, alcalóides, entre outros. Entretanto, na amostra D, o sinal gerado foi significativamente maior do que as outras amostras levando a crer que há outro fator favorecendo a formação desse sinal.

Como citado anteriormente, o emprego de alcoóis nas reações *in situ* ou que em condições supercríticas a presença do álcool sem catalisador pode promover as reações de esterificação e até a de transesterificação ^[12,16,17,20]. Logo, esse sinal cromatográfico após a região dos triglicerídeos certamente serão ésteres etílicos formados a partir da esterificação dado que no óleo vegetal há também os AGL que são passíveis de promover esta reação.

Ao contrário de todas as outras amostras a única que apresentou baixo rendimento e formação de duas fases após a extração foi a realizada com metanol, sendo que a mesma foi separada em 1 fase fluída (líquida) e outra pastosa (sólida) como mostra a Figura 22.

Contudo, apesar de ter apresentado alguns problemas em sua extração a sua CCD comparada à do óleo refinado nos remete à Figura 25.

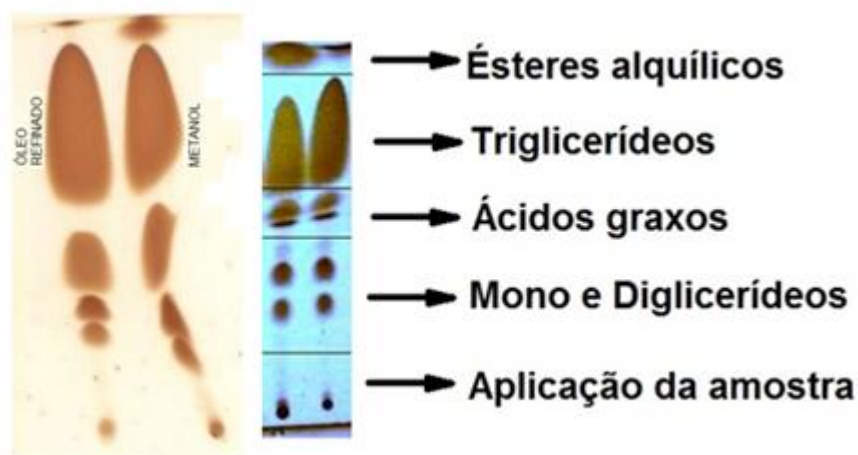


Figura 25: CCD do OPm refinado comparado com o óleo extraído por metanol.

Nota-se que o óleo extraído com metanol apresenta os mesmos sinais cromatográficos do óleo vegetal de pinhão-manso, entretanto, também apresenta uma quantidade maior de ésteres que os outros óleos extraídos por diferentes solventes. Logo, pode-se concluir que a presença de álcool na extração do óleo vegetal favorece a sua esterificação, contudo, o emprego de um álcool muito polar afeta negativamente o rendimento do processo.

Outra observação, é que há a presença de um sinal cromatográfico na região da aplicação da amostra de todas as alíquotas utilizadas nas Figura 24 e Figura 25, logo,

representando um indício de que independente do solvente utilizado há também a presença de outros constituintes que não são glicerídeos (mono, di ou tri), ácidos graxos ou ésteres monoalquílicos, mas que estão presentes devido ao não tratamento do óleo vegetal, sendo que os mesmos podem ser polióis, taninos dentre outros extrativos polares, por não terem sido percoladas pela mistura de solventes.

Portanto, devido ao uso comum na extração de óleos vegetais, utilizou-se na extração do OPm bruto o hexano, pois, apresentou um rendimento apreciável.

4.4. Acompanhamento da reação de transesterificação através de CCD

Para observar se as diferentes catálises utilizadas estavam realmente convertendo os triglicerídeos e avaliar a velocidade da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, foi realizada a CCD em diferentes tempos reacionais obtendo uma placa cromatográfica com uma avaliação comparativa qualitativa da conversão dos ésteres no decorrer do tempo nas reações, conforme as Figura 26 e Figura 27.

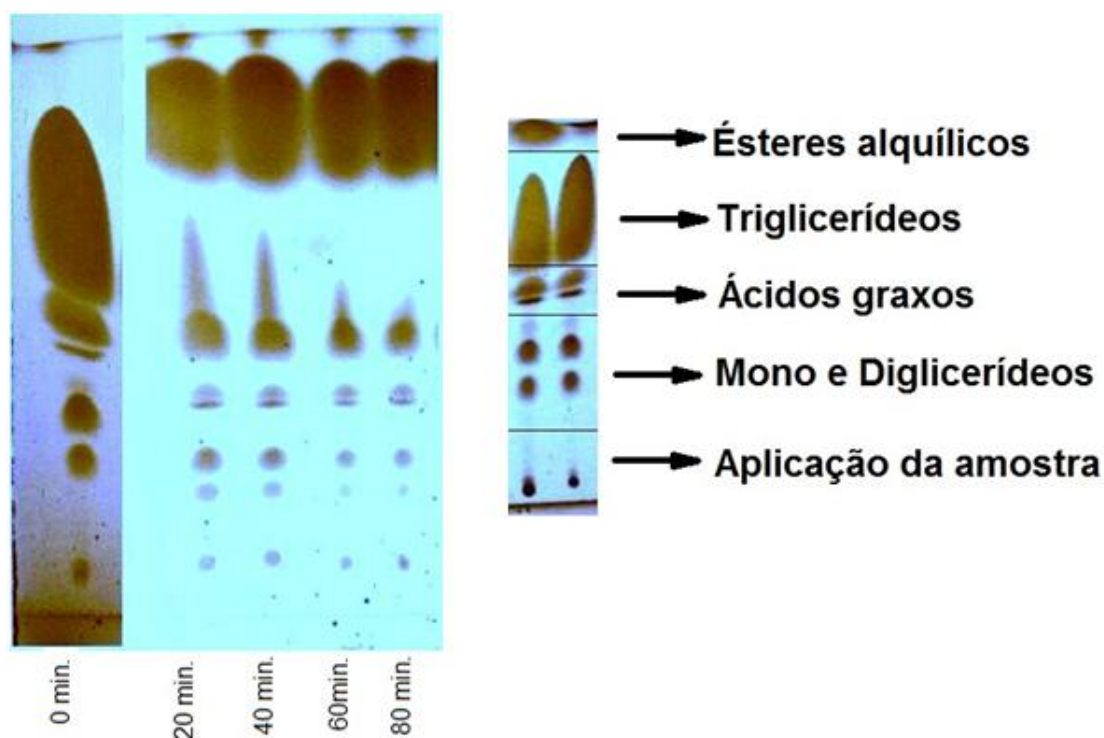


Figura 26: Acompanhamento da catálise alcalina do OPm refinado

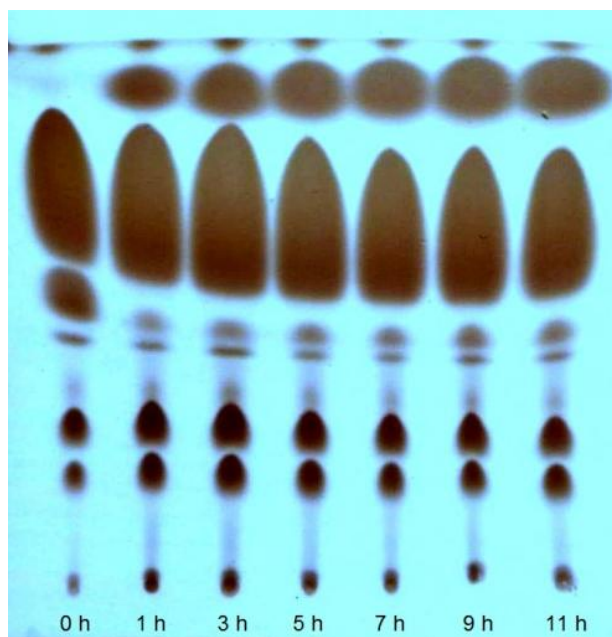


Figura 27: Acompanhamento da catálise ácida do OPm refinado

Observa-se que na catálise alcalina há uma diminuição muito rápida do sinal dos triglicerídeos e um aumento da área do sinal dos ésteres metílicos, o que comprova a ocorrência da reação de transesterificação na catálise alcalina e que a mesma ocorre significativamente logo nos primeiros 20 minutos de reação, comprovando a larga extensão de sua ocorrência. Nota-se também que o sinal referente aos AGL presentes no óleo, desaparece com a reação, mas deixa um sinal quase na mesma região que não se modifica com o tempo e apresenta um tamanho, aproximado ao dos AGL, por isso deduz-se que esse sinal deva ser do produto da saponificação dos AGL conforme a Figura 9, que deverão ser removidos em uma etapa posterior de purificação do biodiesel.

Outra observação, é que a quantidade de mono e diglicerídeos se tornam muito reduzida em relação à quantidade inicial o que nos remete a um produto com um teor mínimo desses componentes após a sua purificação.

Ao contrário da catálise alcalina, a Figura 27 nos mostra que a catálise ácida age de forma diferenciada, sendo que em elevada acidez a conversão em ésteres metílicos ocorre rapidamente comparada a transesterificação ácida como pode ser observada após 1 hora de reação que há uma redução da acidez proporcional à conversão em ésteres metílicos demonstrando que a reação de esterificação do OPm ocorre segundo o mecanismo descrito na Figura 12. Além disso, pode-se observar que ao contrário da catálise alcalina não há a formação de sabões de ácidos graxos devido a não ocorrência da reação da Figura 9.

Outro fato observado foi que com o decorrer da reação não há uma conversão significativa dos triglicerídeos em ésteres metílicos conforme a Figura 11, podendo a mesma ser observada somente quando se compara a reação entre 11 h e 1 h, notando-se que a área do teor de ésteres após 11 h se apresenta ligeiramente maior.

Apesar de reduzir a acidez do óleo esta catálise não promove nenhuma modificação significativa no teor de mono e diglicerídeos que pode ser observado na Figura 27 se mantendo constante durante todo o tempo reacional, sendo que isso se deve ao fato de não haver uma grande conversão em ésteres conforme a Figura 11.

Portanto, através da Figura 26 e da Figura 27, pode-se concluir que a catálise alcalina quando realizada na presença de AGL proporciona uma perda no rendimento proporcional a essa quantidade, contudo, é responsável por uma excelente conversão em ésteres em um período curto de tempo, se comparado com a catálise ácida, enquanto que, por via ácida a esterificação favorece a conversão em ésteres, porém, promove uma lenta conversão dos triglicerídeos.

4.5. Comparativo das reações de transesterificação através de CCD

Apesar de terem sido produzidos empregando as mesmas catálises, é preciso uma caracterização para comprovar que o produto obtido apresenta os mesmos padrões. Observando a cromatografia dos diferentes produtos das catálises aplicadas comparados entre si, obtêm-se as Figura 28 e Figura 29.

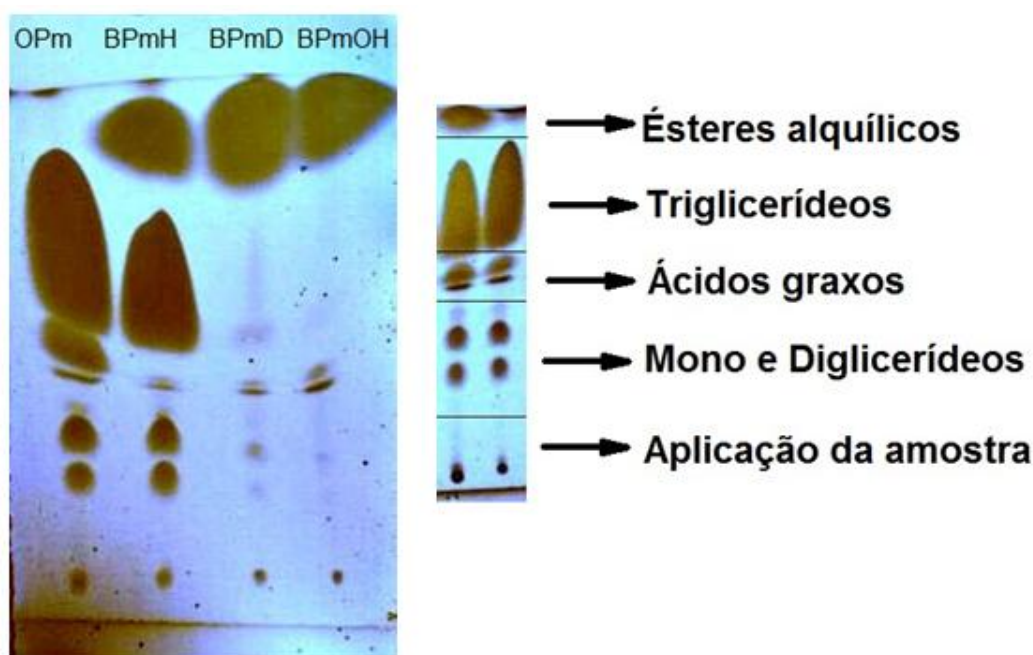


Figura 28: Comparativo dos produtos das catálises do OPm refinado.

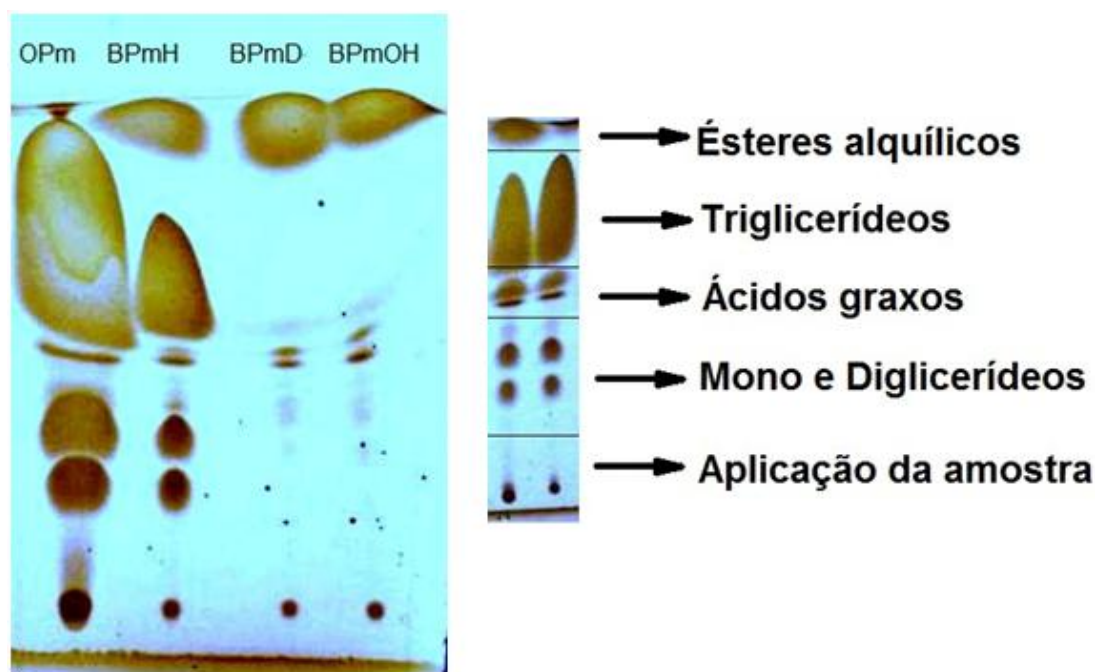


Figura 29: Comparativo dos produtos das catálises do óleo bruto de pinhão-mansão.

Através da CCD do biodiesel produzido a partir do óleo refinado e do óleo bruto, pode-se observar que para os óleos vegetais ambos apresentaram um grande sinal cromatográfico referente aos triglicerídeos e sinais menores devido à presença de mono e diglicerídeos. Contudo, devido ao fato do óleo bruto apresentar um alto teor de AGL em relação ao óleo refinado nota-se que os sinais cromatográficos referentes aos AGL e aos triglicerídeos se misturam na Figura 29. Entretanto, com todos os métodos de catálise observa-se que o biodiesel formado apresenta uma quantidade muito pequena de AGL, o que poderá ser confirmada pela análise de Índice de Acidez nos mostrando que durante a produção do biodiesel por todas as rotas catalíticas os AGL se converteram em algum produto, sendo, na catálise ácida e dupla em ésteres metílicos, enquanto na alcalina se transformou em sabão.

Contudo, não se observa o sinal referente aos sabões encontrados na Figura 26, sendo isso explicado pelo fato do biodiesel ter sido lavado removendo as suas impurezas antes de serem realizadas as cromatografias das Figura 28 e Figura 29, reforçando o fato do sinal observado na Figura 26 ser referente aos sabões de AGL.

Também, pode-se notar que a catálise ácida foi mais eficiente para o óleo vegetal bruto do que para o óleo refinado, uma vez que o teor de AGL maior é associado ao óleo bruto, por não ter sofrido nenhum tratamento, logo, a reação de esterificação promoveu uma conversão melhor em ésteres metílicos o que é observado

pelo menor sinal dos triglicerídeos no BPmH da Figura 29 se comparada com o sinal equivalente na Figura 28.

No que se refere às catálises duplas e alcalinas pode-se afirmar que os triglicerídeos foram convertidos em sua totalidade em ésteres metílicos, enquanto que a catálise ácida não foi tão eficiente.

Outro fato observado foi que os sinais de mono e diglicerídeos que eram observados no óleo vegetal, deixaram de ser significativo após o uso das catálises alcalina e dupla, entretanto, os mesmos sinais do cromatograma continuam similares após a realização da catálise ácida. De modo semelhante, há o desaparecimento do sinal cromatográfico referente aos AGL que não aparecem em nenhum dos casos após qualquer catálise.

Por fim, pode-se dizer que de modo geral a catálise alcalina é muito eficiente, entretanto, sofre a influência dos AGL ou da presença de água ocorrendo uma perda no rendimento em massa da reação apesar da excelente conversão em ésteres. Já a catálise dupla faz um prévio tratamento do óleo fazendo uso da catálise ácida seguida da catálise alcalina, dado que somente o uso da catálise ácida não é suficiente para fazer a conversão dos triglicerídeos em ésteres. Apesar de não mensurado quantitativamente, observou-se que o uso da catálise dupla elevou o rendimento em massa comparado à catálise alcalina, o que pode ser explicado através do mecanismo da Figura 10 o qual converte os AGL em sabões enquanto que o uso da catálise dupla age através da Figura 12 promovendo a esterificação dos AGL resultando em uma melhor conversão.

4.6. Estudo da secagem do BPmOH

As diferentes metodologias de secagem foram aplicadas ao BPmOH refinado devido a sua maior representatividade, uma vez que a produção de biodiesel é feita a partir da catálise alcalina de óleos refinados, sendo assim as amostras foram analisadas em triplicata e a média dos resultados encontrados foram expostos na Tabela 7.

Tabela 7: Determinação do teor de Umidade do BPmOH refinado por diferentes métodos de secagem.

Método	Média teor de umidade (mg kg⁻¹)	Desvio médio absoluto	ANP
Inicial	6750,60	25,50	máx. 500 mg/kg
Na ₂ SO ₄	1610,44	11,87	
Sílica	861,29	5,45	
CaCl ₂	309,92	9,11	
Estufa 100°C	1164,56	7,90	
Rota evaporador 60°C	418,00	6,46	
Rota evaporador 80°C	351,25	6,39	

Através do estudo da secagem do BPmOH refinado observa-se que dentre todas metodologias estudadas, somente o uso de CaCl₂ e o uso de rota evaporadores, foi o suficiente para retirar a água do biodiesel, ou seja, se compararmos a eficiência dos métodos obtemos a Figura 30.

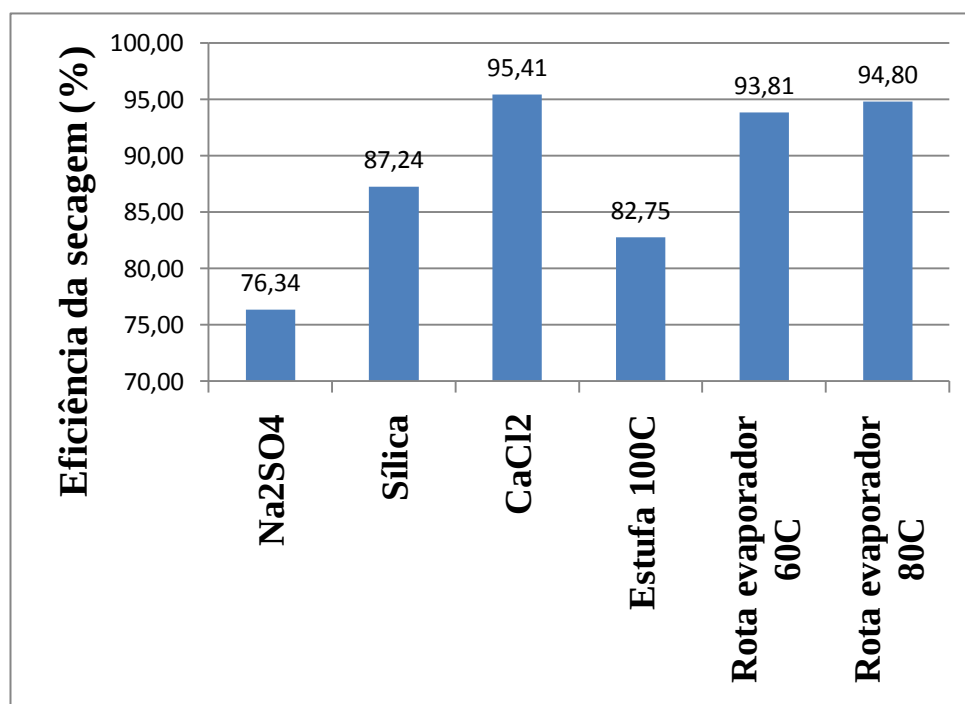


Figura 30: Gráfico de eficiência da secagem do BPmOH refinado.

A aplicação de diferentes secantes, enfatizou o fato de que diferentes sais possuem diferentes potenciais na absorvidade de água, sendo que o único dentre os utilizados que se mostrou eficiente foi o CaCl₂. Entretanto, o uso de secantes resulta na geração de resíduos sólidos, além do seu contato direto com o biodiesel poder ocasionar

a contaminação do mesmo, através de uma pequena dissolução do secante no biodiesel formando íons Na^+ ou Ca^{2+} , no caso dos secantes utilizados.

Uma alternativa muito utilizada e que não contamina o combustível é o uso de aquecimento em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ o que se mostrou pouco eficiente, o que não é aconselhável uma vez que favorece a degradação do combustível por manter sob ação de elevada temperatura por um longo período.

O uso de pressão reduzida se mostrou bastante versátil uma vez que, empregando uma temperatura bem inferior se conseguem resultados melhores e com a vantagem de não contaminar o material. Outro fato importante é que uma vez adquirido o sistema de destilação a vácuo o mesmo não necessita de elevados custos com a reposição de reagente, como no uso de secantes, ou grandes investimentos em sistemas de aquecimento, pois a temperatura de trabalho é baixa.

4.7. Caracterização físico-química dos óleos vegetais

A caracterização dos óleos vegetais foi feita utilizando as metodologias descritas e os resultados das análises estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Características físico-químicas dos óleos de pinhão-mansão.

Propriedades físico-químicas	Unidade	Óleo Refinado	Desvio médio absoluto	Óleo Bruto	Desvio médio absoluto
Índice de acidez	mg KOH/g	9,00	0,04	34,12	0,25
Índice de saponificação	mg KOH/g	190,40	3,64	201,72	2,26
Cor	-	1,0	-	1,5	-
Estabilidade à oxidação	h	12,38	0,45	17,03	0,06
Viscosidade Cinemática a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{mm}^2\text{ s}^{-1}$	36,55	0,05	33,82	0,05
Densidade a 20°C	Kg m^{-3}	0,914	0,001	0,913	0,001
Índice de Refração a 20°C	-	1,4753	0,0008	1,4696	0,0002

Pode-se afirmar, com base na Tabela 8, nota-se que algumas propriedades físico-químicas se mantêm quase inalteradas como a densidade, índice de refração e índice de saponificação, sendo que essas análises não dependem significativamente da presença de impurezas como no caso das outras análises.

Entretanto, outras características mostram grande variação quando se altera a matriz, como a viscosidade cinemática a 40°C , estabilidade à oxidação e o índice de acidez, o que comprova que após o tratamento do óleo vegetal, o mesmo sofre muitas alterações principalmente em sua estabilidade à oxidação, índice de acidez e na

viscosidade cinemática, referente à retirada de diferentes componentes do óleo vegetal bruto através das etapas de degomagem e neutralização do óleo vegetal.

4.8. Caracterização físico-química dos ésteres metílicos

4.8.1. Determinação de cor ASTM.

Os resultados da caracterização da cor ASTM dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Determinação de cor ASTM dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado		0,5	-	0,5	-	1,0	-	
Bruto	-	0,5	-	0,5	-	1,0	-	-

Uma observação pertinente remete ao fato da cor dos produtos obtidos serem de grande clareza e que apesar de serem numericamente próximos, o óleo e o biodiesel são distinguíveis, como pode ser observado na Figura 31.



Figura 31: Comparação da coloração entre OPm refinado e BPmOH.

Apesar de ser uma observação simples este parâmetro é muito importante, pois, a oxidação do biodiesel é geralmente acompanhada pelo escurecimento do biodiesel passando de uma coloração amarelada para um tom marrom, sendo um meio pelo qual

se pode observar se o combustível apresenta qualidade ou não. Entretanto, alguns biodieseis apresentam antioxidantes naturais provenientes do óleo da sua matéria-prima como no caso do dendê que obtêm um biodiesel de coloração alaranjada devido à presença desses compostos. [12,16,24,47]

4.8.2. Determinação de densidade a 20°C

Os resultados da caracterização da densidade a 20°C dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Determinação de densidade a 20°C dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado Bruto	kg m ⁻³	876	1	876	1	899	1	850-900
		880	2	876	1	868	2	

A densidade é uma propriedade que não sofre grandes variações devido ao fato do óleo apresentar densidade semelhante a de seus ésteres metílicos, porém, o seu controle é de grande importância devido ao fato de uma densidade elevada provocar problemas quanto a injeção do combustível na câmara de compressão, podendo ocasionar obstrução dos bicos injetores, injeção de pouco combustível, do mesmo modo, uma baixa densidade causa uma injeção exagerada possibilitando haver uma queima incompleta ou consumo excessivo do combustível.

Os resultados apontam que a transesterificação proporcionou uma leve redução da densidade em todas as catálises, sendo que o BPmH refinado foi o que menos variou, o que deve estar relacionado à baixa conversão em ésteres proporcionada por esta catálise em um óleo com menor acidez comparada ao BPmH bruto.

4.8.3. Determinação de estabilidade à oxidação a 110°C

Os resultados da caracterização da estabilidade à oxidação a 110°C dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Determinação de estabilidade à oxidação a 110°C dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	Horas	7,74	0,04	5,31	0,18	12,31	0,21	min.
Bruto		2,04	0,20	4,76	0,30	12,59	0,35	6,00

A estabilidade oxidativa determina o tempo ao qual a amostra analisada não sofre oxidação, mantendo as suas propriedades físico-químicas em longos períodos de estocagem, portanto, essa análise é de grande importância uma vez que a sua degradação oxidativa seja alterada, modifica-se a densidade, índice de acidez, índice de peróxido, viscosidade, teor de ésteres, dentre outras, afetando significativamente a qualidade do combustível e comprometendo diversas propriedades.

A auto-oxidação do biodiesel e do óleo vegetal está relacionada à presença de ligações duplas nas cadeias de ácido graxo, sendo que os carbonos alílicos apresentam uma susceptibilidade maior à oxidação ^[12]. Os triglicerídeos derivados de ácidos poliinsaturados apresentam carbonos bis-alílicos, em geral nas posições, C-11 e C-14^[12]. Do mesmo modo óleos vegetais também sofrem oxidação que é advinda da presença de substâncias oxidantes ou pró-oxidantes como resíduo de catalisador, teor de água, presença de oxigênio, peróxidos, hidroperóxidos e metais ^[24,25,35].

Observa-se pelas análises que a presença de impurezas na matéria-prima foi um fator que ocasionou uma baixa estabilidade no BPmOH bruto, enquanto que no BPmOH refinado o mesmo não ocorre. Nota-se também que o emprego da catálise ácida resulta em dois produtos semelhantes, observando o mesmo fato na catálise dupla onde a estabilidade à oxidação não variou muito conforme a matéria-prima.

4.8.4. Determinação de glicerina livre

Os resultados da caracterização da glicerina livre dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Determinação de glicerina livre dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	% massa	0,008	0,001	0,013	0,001	0,015	0,001	máx.
Bruto		0,004	0,001	0,017	0,001	0,011	0,001	0,020

Devido a baixa solubilidade da glicerina no biodiesel a sua separação ocorre facilmente podendo ser observada nitidamente após uma etapa de decantação ou centrifugação, contudo, a utilização de alcoóis aumenta a solubilidade do glicerol junto ao biodiesel.

Combustíveis com excesso de glicerina livre provocam o entupimento de filtros de combustível, deposição de glicerol nos tanques de armazenamento e conseqüentemente problemas na combustão do motor. Além disso, a queima da glicerina gera, dentre outros compostos tóxicos, a acroleína que é um aldeído cancerígeno e pode causar problemas respiratórios caso inspirado por longos períodos como em engarrafamentos dentro de túneis, algo freqüente em grandes cidades.

A fim de evitar a presença desses resíduos se utiliza como forma de purificação a lavagem a quente dos ésteres metílicos promovendo uma remoção eficiente da glicerina livre formada durante a transesterificação, e pode-se observar que a metodologia aplicada se mostrou adequada, pois os resultados da Tabela 12 estão todos em acordo com a especificação da ANP. Logo, apesar da quantidade de glicerina produzida no processo, a mesma foi separada muito bem do combustível através da etapa de purificação em todos os casos, sendo mais eficiente na catálise alcalina.

4.8.5. Determinação de índice de acidez

Os resultados da caracterização do índice de acidez dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Determinação de índice de acidez dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	mg KOH g ⁻¹	0,45	0,02	0,29	0,04	0,25	0,01	máx. 0,5
Bruto		0,13	0,01	0,21	0,01	0,16	0,01	

A acidez de um combustível é um fator imprescindível de controle uma vez que a presença de AGL pode desencadear todo um processo oxidativo do combustível, assim como também é responsável pela oxidação de partes internas do motor, causando a corrosão, formação de depósitos e incrustações.

Os produtos analisados se mostraram de acordo com a regulamentação da ANP. Além disso, pode-se reafirmar que a acidez do óleo realmente foi reduzida com a catálise ácida conforme o esperado.

Observa-se que apesar de se realizar uma catálise ácida, a mesma reduziu a acidez do OPm em ambos casos significativamente, contudo, após a catálise alcalina o óleo refinado obteve uma acidez maior em relação ao óleo bruto o que só pode ser explicado pelo excesso de catalisador utilizado na reação que pode promover uma leve acidificação dos ésteres metílicos formados, contudo, o mesmo fator não é observado no óleo bruto uma vez que parte do catalisador excedente é gasto na neutralização dos AGL que estão em maior quantidade no mesmo.

4.8.6. Determinação de índice de peróxido

Os resultados da caracterização do índice de peróxido dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14: Determinação de índice de peróxido dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	m eq kg ⁻¹	7,71	0,15	10,70	0,33	5,76	0,26	-
Bruto		2,40	0,21	2,28	0,11	0,06	0,01	

Apesar de não ser um requisito de análise de combustíveis o índice de peróxido vêm se mostrando um objeto de estudo interessante, uma vez que a reação de oxidação é muitas vezes iniciada na sua presença e também se observa o aumento do índice de peróxido com o passar do período de estocagem.

Pode-se observar que para um mesmo óleo vegetal a catálise ácida obteve os menores resultados em ambos os óleos, além disso, observou-se que o óleo bruto apresentou uma menor quantidade de peróxidos em relação ao refinado o que deve ser explicado pela presença de algum constituinte não identificado que ajuda a reduzir a quantidade de radicais livres na mistura.

4.8.7. Determinação de ponto de fulgor

Os resultados da caracterização do ponto de fulgor dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Determinação de ponto de fulgor dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	°C	172	4	174	4	185	4	min.
Bruto		167	4	169	3	178	4	100

Na comparação do ponto de fulgor do biodiesel com o diesel se consegue observar nitidamente a potencialidade desse novo combustível, uma vez que a sua inflamabilidade chega a ser mais de 100°C que a do diesel, sendo considerado por algumas pessoas como não inflamável o que eleva a sua segurança no transporte evitando risco de explosões ou incêndios.

Apesar disso, se mostra uma análise muito importante pelo fato da sua produção utilizar alcoóis que são responsáveis pela redução desse valor, se tornando um fator a se observar em caso de dúvidas relacionadas à sua contaminação com este reagente.

Observa-se que os produtos pela catálise ácida geraram um biodiesel com um maior ponto de fulgor devido à baixa conversão o que dá algumas propriedades do óleo de origem que, normalmente, apresenta ponto de fulgor próximo aos 300°C.

4.8.8. Determinação de resíduo de carbono

Os resultados da caracterização do resíduo de carbono dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16: Determinação de resíduo de carbono dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	% massa	0,005	0,001	0,013	0,001	0,020	0,001	máx.
Bruto		0,019	0,001	0,010	0,001	0,028	0,001	0,050

A exposição a altas temperaturas, na ausência de oxigênio, pode promover a pirólise do combustível se transformando em um resíduo rico em carbono. Ainda que isso possa ocorrer na câmara de combustão de um automóvel em funcionamento normal, a formação do mesmo resíduo é observada na região do bico injetor, o que pode causar problemas no funcionamento e, em casos mais graves, a danificação irreparável de peças internas.

Observa-se que os ésteres produzidos foram queimados em quase sua totalidade restando apenas resíduos mínimos desprezíveis, o que proporciona um combustível de qualidade, e que a presença de triglicerídeos nos produtos das catálise ácidas elevaram essa o resíduo devido a maior dificuldade de queima completa relacionada a essa classe de compostos pelo tamanho da sua estrutura molecular.

4.8.9. Determinação de viscosidade cinemática à 40°C

Os resultados da caracterização da viscosidade cinemática à 40°C dos ésteres metílicos produzidos encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17: Determinação de viscosidade cinemática a 40°C dos ésteres metílicos de OPm.

OPm	Unidade	BPmOH	Desvio médio absoluto	BPmD	Desvio médio absoluto	BPmH	Desvio médio absoluto	ANP
Refinado	mm ² s ⁻¹	4,26	0,22	4,33	0,15	14,76	0,28	3,00-
Bruto		4,00	0,28	4,21	0,30	12,02	0,88	6,00

Semelhante à densidade, a viscosidade cinemática também é responsável pela boa injeção do combustível em quantidade adequada, sendo que uma viscosidade elevada pode não fornecer combustível suficiente ao motor, como no caso dos BPmH bruto e refinado.

Por outro lado, os outros produtos apresentaram valores de viscosidade adequados, refletindo as características positivas de uma eficiente conversão em ésteres que também é responsável pela redução da viscosidade do óleo.

4.9. Análise da massa específica do BPmOH.

Os resultados das análises de densidade em diferentes temperaturas estão dispostos na Tabela 18, obtendo a Figura 32 após regressão linear.

Tabela 18: Determinação de densidade do BPmOH refinado em diferentes temperaturas.

Temperatura	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Densidade	885,6	882,2	878,5	874,5	871,2	867,6	864,0	860,4	856,8

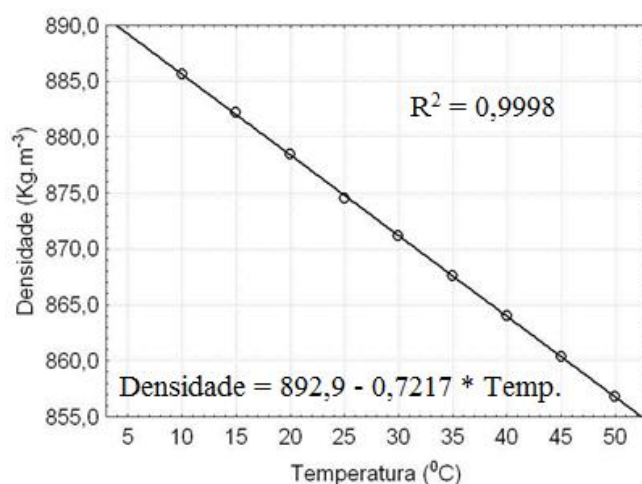


Figura 32: Avaliação da densidade em função da temperatura.

A partir da regressão linear na Figura 32, observa-se um ótimo coeficiente de correlação da reta formada ($R^2 = 0,9998$) o que indica que os dados experimentais fazem uma ótima correlação com a regressão linear do gráfico e a formação de um algoritmo matemático que pode prever com exatidão a densidade (Densidade = $892,9 - 0,7217 * \text{Temp.}$) nesta faixa de temperatura, como pode ser observado na mesma figura.

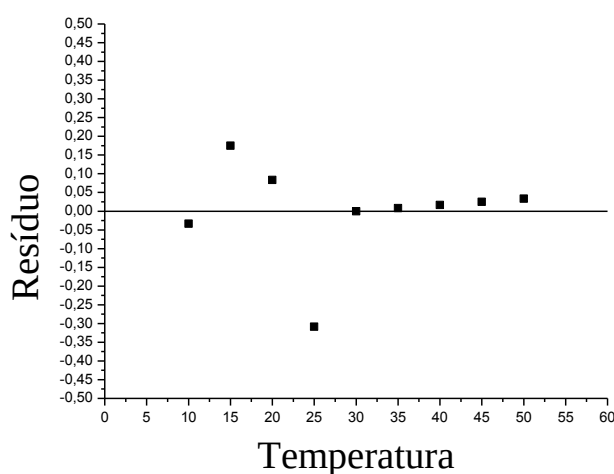


Figura 33: Gráfico do cálculo de resíduo do algoritmo.

A partir da Figura 33, obtêm-se o resíduo do algoritmo formado, comprovando assim que o mesmo atende aos resultados esperados com até 95% de confiança. Portanto, com a variação linear da densidade do BPmOH refinado, pode-se prever a densidade na faixa estudada de temperatura através do algoritmo na Figura 32. Apesar de apresentar uma leve tendência acima de 30°C o modelo é considerado heterocedástico na faixa de temperatura estudada, entretanto, o mesmo pode se tornar um modelo homocedástico em elevadas temperaturas.

4.10. Considerações Finais

Os resultados das caracterizações apontaram que a catálise ácida, apesar de ter apresentado uma estabilidade à oxidação e outras propriedades físico-químicas adequadas, não foi eficiente na redução da viscosidade cinemática a 40°C em nenhum dos dois OPm. Entretanto, proporcionou uma boa redução dos AGL e um ótimo rendimento em massa apesar da baixa conversão em ésteres metílicos.

Ao contrário da catálise ácida, a catálise alcalina promove uma ótima conversão em ésteres, entretanto, a presença de AGL afeta a estabilidade à oxidação do biodiesel e o rendimento em massa como observado no BPmOH bruto. Contudo, a catálise dupla mostra resultados muito semelhantes ao da catálise alcalina se enquadrando em todas as propriedades físico-químicas, porém, deixando a desejar quanto a estabilidade à oxidação, em ambos os casos.

Portanto, pode-se afirmar o processo de transesterificação alcalina promove a redução da viscosidade cinemática, densidade, índice de acidez e cor, por meio da produção de ésteres metílicos de qualidade aceitável perante as especificações da ANP, quando se emprega uma matéria-prima adequada como no caso do BPmOH refinado.

Por fim, podemos enfatizar o fato da utilização da catálise dupla na produção do biodiesel a partir de óleo bruto, o qual obteve uma caracterização de acordo em todos os parâmetros da ANP, excetuando a estabilidade à oxidação que, de acordo com a literatura, pode ser elevada empregando antioxidantes, como Terc-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidróxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT) ou entre outros [22,12,46,47], ou até empregado em blends com biodiesel produzido a partir de outras oleaginosas, podendo melhorar outras propriedades como o ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de congelamento e ponto de névoa [25,47,48].

5. Conclusões

Baseado nos resultados obtidos experimentalmente pode-se concluir que a catálise ácida é uma alternativa de transesterificação pouco viável se comparado com as outras catálises, dado que em ambas as aplicações o produto da reação não obteve resultados satisfatórios. Entretanto, essa metodologia se mostrou muito eficiente na redução da acidez sendo uma ferramenta útil na forma de um pré-tratamento da matéria-prima.

Por outro lado o produto da catálise alcalina foi o único que se enquadrou em todos os parâmetros analisados da ANP, usando o BPmOH refinado, porém, o emprego de uma matéria-prima de baixa qualidade se mostrou pouco eficiente uma vez que o BPmOH bruto apresentou baixa estabilidade à oxidação o que pode ser corrigido com a adição de antioxidantes.

Adicionalmente, a catálise dupla também se mostrou muito eficiente na produção do BPmD bruto e refinado, além de mostrar boas propriedades físico-químicas, contudo, apresentou problemas quanto a estabilidade à oxidação.

Logo, pode-se concluir que nem sempre a catálise alcalina é a melhor alternativa a ser empregada, de modo que isso irá depender da sua matéria-prima, sendo que, no caso de óleos com baixa acidez o mais aconselhado é a catálise alcalina, devido à sua alta conversão e as condições mais brandas (temperatura ambiente) de reação, restando para a catálise dupla os óleos com elevada acidez, uma vez que o pré-tratamento baseado na catálise ácida converte os AGL em ésteres metílicos.

Por fim, conclui-se que a catálise alcalina é a melhor alternativa, desde que respeitadas as suas limitações quanto a AGL, água e impurezas. Contudo, devemos considerar a catálise dupla como uma potencialidade muito viável para a utilização de óleos vegetais bruto na produção de biodiesel de qualidade, lembrando que nesse caso, será necessária a adição de algum aditivo com o intuito de melhorar as propriedades oxidativas do biocombustível a fim de atender as especificações da ANP.

6. Propostas de trabalhos futuros

- Otimização da redução da acidez por esterificação metílica por catálise ácida.
- Otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação metílica por catálise alcalina e caracterização físico-química.
- Produção e caracterização físico-química do biodiesel etílico de pinhão-mansão.
- Otimização dos parâmetros reacionais da transesterificação etílica por catálise alcalina e caracterização físico-química.
- Avaliação dos custos operacionais e da correlação custo\benefício do uso de óleo bruto em relação ao óleo refinado.

7. Referências bibliográficas

-
- ¹ ANP 2010, (Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=), acessado em 16/11/2010)
- ² Grupo de Economia da Energia. Modelos por demanda de combustível no Brasil. Disponível em: <http://infopetro.wordpress.com/2010/06/14/modelos-de-demanda-por-combustivel-no-brasil/>, acessado em 21/01/2011.
- ³ Alvares, D. Wikipedia, a enciclopédia livre. Ficheiro: Histórico petróleo, 2007, Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Historico_petroleo.jpg, acessado em 23/01/2011.
- ⁴ Bolsa de Mercadorias & Futuros. Futuros de açúcar e álcool. Disponível em: http://www.bmfbovespa.com.br/pt-br/educacional/download/series-mercados_futuros-de-acucar-e-alcool.pdf, acessado em 23/01/2011.
- ⁵ EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis Jan 2009 – Mar 2010. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Painel%20de%20Biocombust%20C3%ADveis%20%E2%80%93%20Boletins%20de%20an%C3%A1lise%20de%20conjuntura/Jan%202009%20-%20Mar%202010.pdf>. Acesso em 27 de Dezembro de 2010.
- ⁶ ANP – Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2009. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=38591&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1293480396501>. Acesso em 27 de Dezembro de 2010
- ⁷ Takahashi, F.; Ortega, E. Assessing the sustainability of Brazilian oleaginous crops - possible raw material to produce biodiesel, Energy Policy, v.38, 2010, p. 2446.
- ⁸ MME – Biodiesel. O Novo combustível do Brasil. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel, Disponível em: http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf. Acesso em 28 de Dezembro de 2010
- ⁹ Pousa, G.P.A.G.; Santos, A.L.F.; Suarez, P.A. History and policy of biodiesel in Brazil, Energy Policy, v. 35, 2007, p. 5393.

-
- ¹⁰ ANP, Boletim Mensal do Biodiesel, Setembro de 2010 (<http://www.anp.gov.br/?dw=35748>, acessado em 18 de Novembro de 2010)
- ¹¹ Kasteren, J. M. N. V.; Nisworo, A. P. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation & recycling*, v. 50, 2007, p. 442.
- ¹² Knothe, G. K. J.; Gerpen, J. V.; Ramos, L. P.; Manual de Biodiesel. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.
- ¹³ Kapilakarn, K.; Peugtong, A. A comparison of costs of Biodiesel Production from transesterification. *Internacional Energy Journal*, v. 8, 2007, p. 1.
- ¹⁴ Resolução ANP N° 4, 02 de Fevereiro de 2010, ([http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=), acessado em 16 de Novembro de 2010)
- ¹⁵ Guzman, R.C.; Tang, H.; Wadumesthrige, S.; Zhou, T.; Garcia-Perez, M.D.; Ng, K.Y.S.; Salley, S.O. 2009 Quality survey of retail biodiesel blends in Michigan, *Fuel*, v. 89, 2010, p. 3662.
- ¹⁶ Leung, D.Y.C.; Wu, X.; Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, v. 87, 2010, p. 1083.
- ¹⁷ Sharma, Y.C.; Singh, B.; Upadhyay, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*, v. 87, 2008, p. 2355.
- ¹⁸ Xue, F; Zhang, X.; Luo, H.; Tan, T. A new method for preparing raw material for biodiesel production, *Process Biochemistry*, v. 41, 2006, p. 1699.
- ¹⁹ Mcneff, C.V.; Mcneff, L.V.; Yan, B.; Nowlan, D.T.; Rasmussen, M.; Gyberg, A.G.; Krohn, B.J.; Fedie, R.; Hoyer, T.R. A continuous catalytic system for biodiesel production, *Applied catalysis A:General*, v. 343, 2008, p. 39
- ²⁰ Lam, M.K.; Lee, K.T.; Mohamed, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology advances*, v. 28, 2010, p. 500.
- ²¹ Pérez, A.; Casas, A.; Fernández, C.M.; Ramos, M.J.; Rodríguez, L. Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties, *Bioresource Technology*, v. 101, 2010, p. 7375.
- ²² Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N.P.; Sharma, M.; Malhotra, R.K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of *Jatropha* biodiesel, *Energy*, v. 34, 2009, p. 1271.

-
- ²³ Atadashi, I.M.; Aroua, M.K.; Aziz, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review, *Renewable and sustainable Energy Reviews*, v. 14, 2010, p. 1999.
- ²⁴ Das, L.M.; Bora, D.K.; Pradhan, S.; Naik, M.K.; Naik, S.N. Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil, *Fuel*, v.88, 2009, p. 2315.
- ²⁵ Sarin, R.; Sharma, M.; Sinharay, S.; Malhotra, R.K. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia, *Fuel* 86, 2007, p. 1365.
- ²⁶ EPAMIG, Relatório Final Relativo ao 1º Período encerrado a 31 de março de 1985, Projeto Pinhão Manso EPAMIG/FINEP, (disponível em: http://www.epamig.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=14&Itemid=109, acessado em 18 de Novembro de 2010)
- ²⁷ Heller, J. *Physic Nut: jatropha curcas L.* International Plant Generic Resources Institute, 1996.
- ²⁸ Bártoli, J.A.A. *Physic Nut(jatropha curcas)* Cultivation in Honduras Handbook, Agricultural Communication Center of the Honduran Foundation for Agricultural Research, 2008.
- ²⁹ Berchmans, H.J.; Hirata, S. Biodiesel Production From Crude *jatropha curcas L.* Seed Oil With a High Content of Free Fatty Acids, *Bioresource Technology* 99, 2008, p. 1716.
- ³⁰ Tiwari, A.K.; Kumar, A.; Raheman, H. Biodiesel production from jatropha oil (*jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process, *Biomass and Bioenergy* 31, 2007, p. 569.
- ³¹ Fernandes, R.N.; Valor nutritivo do farelo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) para alevinos de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), dissertação de mestrado, Unesp – Jaboticabal, Fevereiro, 2010.
- ³² Oliveira, J.S.; Leite, P.M.; Souza, L.B.; Mello, V.M.; Silva, E.C.; Rubim, J.C.; Meneghetti, S.M.P.; Suarez, P.A.Z. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *jatropha curcas L.* oils and application for biodiesel production, *Biomass and Bioenergy* 33, 2009, p. 449.
- ³³ Kumar, A.; Sharma, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*jatropha curcas L.*): A review, *Industrial Crops and Products* 28, 2008, p. 1.
- ³⁴ Koris, A.; Vatai, G. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration, *Desalination* 148, 2002, p. 149.

-
- ³⁵ Fatemi, S.H.; Hammond, E.G. Analysis os Oleate, linoate and linolenate hydroperoxides in oxidized ester mixtures, *Lipids* 15, 2010, p. 379.
- ³⁶ Rodrigues, H.S. “Obtenção de Ésteres Etilícos e Metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana Macaúba – *Acrocomia Aculeata*”, Dissertação de Doutorado, Ribeirão Preto – SP, 2007.
- ³⁷ Jin, B.; Zhun, M.; Fan, P.; Yu, L.J. Comprehensive utilization of the mixture of oil sediments and soapstocks for producing FAME and phosphatides, *Fuel processing technology* 89, 2008, p. 77.
- ³⁸ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, Oxford university press, New York, 2001.
- ³⁹ Tan, T.; Lu, J.; Nie, K.; Deng, L.; Wang, F. Biodiesel production with immobilized lipase: A review, *Biothchnology Advances* 28, 2010, p. 628.
- ⁴⁰ Tan, K. T.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction, *Journal of supercritical fluids* 53, 2010, p. 88.
- ⁴¹ Aquino, N.F.; Ajala, M.C.; Dranski, J.A.; Ignácio, V.L.; Malavasi, M.M.; Malavasi, U.C. Morfometria de sementes de *jatropha curcas* L. em função da procedência, *Revista de Ciências Agroveterinárias* 8, 2009, p. 142.
- ⁴² Goel, G.; Makkar, H.P.S.; Francis, G.; Becker, K. Phorbol Esters: structure, biological activity, and toxicity in animals. *International Journal of Toxicology* 26, 2007, p.279.
- ⁴³ Mondala, A.; Liang, K.; Toghiani, H.; Hernandez, R.; French, T. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges, *Bioresource Technology* 100, 2009, p. 1203.
- ⁴⁴ Lei, H.; Ding, X.; Zhang, H.; Chen, X.; Li, Y.; Zhang, H.; Wang, Z. In situ production of fatty acid methyl ester from low quality rice bran: An economical route for biodiesel production, *Fuel* 89, 2010, p. 1475.
- ⁴⁵ Su, E.; You, P.; Wei, D. In situ lipase-catalyzed reactive extraction of oilseeds with short-chained dialkyl carbonates for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100, 2009, p. 5813.
- ⁴⁶ Sarim, A.; Singh, N.P.; Sarin, R.; Malhotra, R.K. Natural and synthetic antioxidants: Influence on the oxidative stability of biodiesel synthesized from non-edible oil, *Energy*, 2010, p. 1.

⁴⁷ Jain, S.; Sharma, M.P. Stability of biodiesel and its blends: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 2010, p. 667.

⁴⁸ Sarim, A.; Arora, R.; Singh, N.P.; Sarin, R.; Malhotra, R.K.; Kundu, K. Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point, *Energy* 34, 2009, p. 2016.