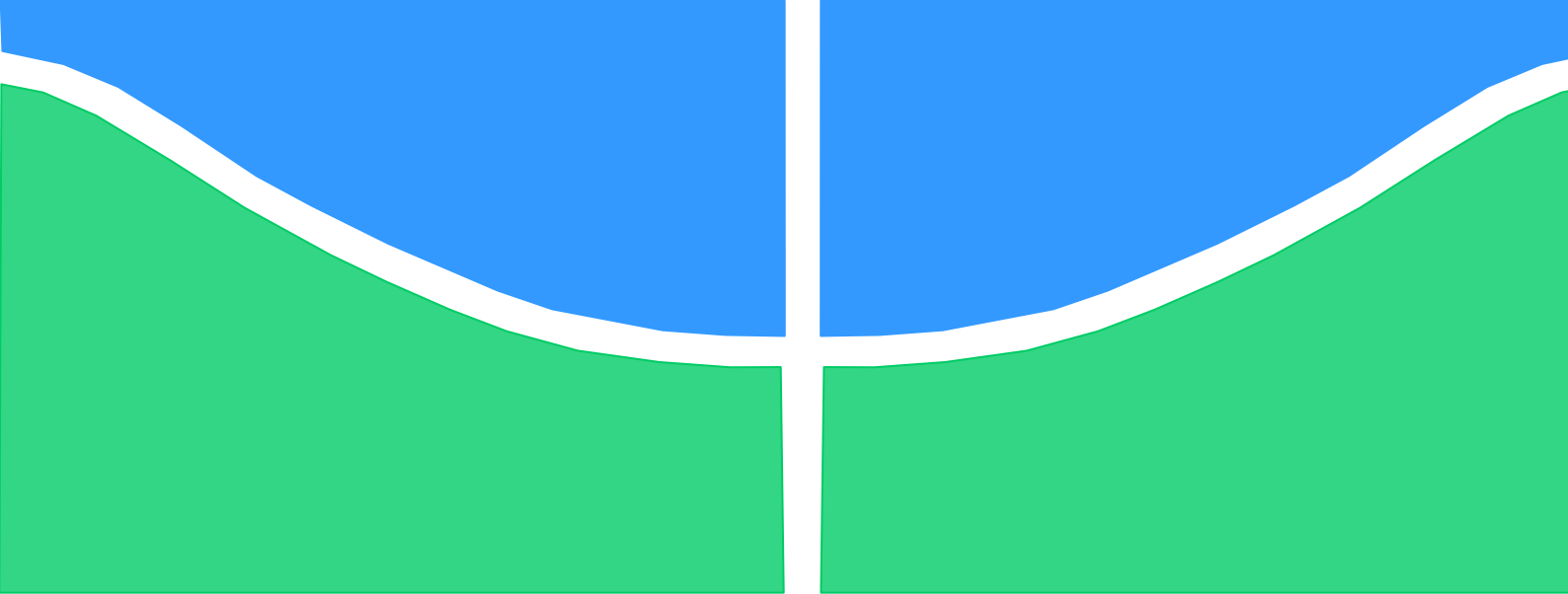




**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**USO DO ÓLEO DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas*
L.) PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Autor: Adriana de Souza Oliveira
Orientador: Marcelo Bento da Silva
Co-Orientador: Simone Mendonça**

**Brasília, DF
2014**



Adriana de Souza Oliveira

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.)

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Doutor Marcelo Bento da Silva

Co-Orientador: Doutora Simone Mendonça

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Oliveira, Adriana de Souza.

Uso do Óleo de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas* L.) Para a Produção de Biodiesel: Caracterização do Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas* L.) / Adriana de Souza Oliveira. Brasília: UnB, 2014. 59 p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Marcelo Bento da Silva

1. *Jatropha Curcas* L. 2. Óleo de pinhão-manso. 3. Biodiesel
I. Silva, Marcelo Bento. II. Doutor.

CDU Classificação



REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA

Adriana de Souza Oliveira

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (26/11/2014) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. (Dr.): Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA
Orientador

Prof. (Dra): Maria Del Pilar , UnB/ FGA
Membro Convidado

Dra: Itânia Pinheiro Soares, Embrapa Agroenergia
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo dom da vida e a felicidade que ele me dá em todos os dias da minha vida.

À minha família que é a base de eu ser o que sou hoje, pelos ensinamentos que meus pais Germi Oliveira e José Canuto me propuseram, dando-me educação e honestidade. Ao meu irmão mais velho, Fernando que sempre foi a pessoa em quem eu me inspirei para estudar e tê-lo como referência. Aos meus irmãos que me apoiaram a cursar a faculdade de Engenharia. Os amigos que me ajudaram a estudar, sempre com alegria e apoio nos momentos difíceis. À minha prima Sinara Conceição por todo o apoio e paciência comigo. Em especial à minha melhor amiga, Angélica Kathariny que além de ser amiga de infância, é também companheira de faculdade.

Agradeço à Universidade de Brasília por ter me dado chance de cursar em excelente curso de Engenharia de Energia e de conhecer professores de excelência ao qual me transmitiram o saber que hoje tenho, em especial à professora Maria Del Pilar que orientou-me em meu projeto de pesquisa na instituição.

À empresa Embrapa Agroenergia, por ter me dado a oportunidade de cursar meu estágio, e pela sua estrutura, que sem ela, essa pesquisa não teria sido feita. Aos seus analistas, em especial Patrícia Kalil e José Antônio que se disponibilizaram a ajudar a obter os resultados dessa pesquisa.

Aos meus orientadores, Marcelo Bento e Simone Mendonça, que acreditaram no meu conhecimento e me deram suporte para concluir esse trabalho.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente me incentivaram a nunca desistir dos meus objetivos.

“Aprender é a única coisa que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

Leonardo Da Vinci

RESUMO

A maior parte da energia utilizada no mundo provém de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Fontes renováveis de energia, em especial a biomassa, são consideradas mais limpas dos que as baseadas em combustíveis fósseis. O programa de governo, lançado no Brasil em 2004 - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) - baseou-se não só em critérios ambientais da sustentabilidade, mas principalmente em critérios sociais, com maior uso de mão-de-obra e descentralização da produção. Portanto serem intensificadas as pesquisas em matérias-primas oriundas de cadeias produtivas mais incluídas. O pinhão-mansão desde o ano de 2006 vem atraindo o interesse da pesquisa no Brasil, por seu alto rendimento de óleo por hectare e pela rusticidade e adaptação edafoclimática desta oleaginosa. No entanto, além dos desafios agrônômicos que a cultura enfrenta, ainda é preciso se ajustar o processo para produção de biodiesel utilizando seu óleo. O presente trabalho teve como objetivo identificar quais as variáveis (razão molar, percentual de KOH, tempo, temperatura, agitação, acidez e lavagens) são significativas para a produção de biodiesel utilizando óleos de baixa e alta acidez de pinhão-mansão pelas rotas metílica e etílica. Para o estudo concomitante deste grande número de variáveis, foi utilizado um delineamento fatorial fracionado 2^{7-3} . As variáveis resposta foram rendimento mássico e teor de éster formados. As análises de densidade e viscosidade foram realizadas com o objetivo de apoiar a identificação das fases formadas após a reação. Os dados foram tratados com auxílio do software Statística 12 (Statsoft, EUA) percebeu-se que o percentual de KOH e a razão molar álcool/óleo são as variáveis independentes que mais influenciam na conversão do óleo de pinhão-mansão em ésteres metílicos e etílicos.

Palavras-chave: Biodiesel, óleo, caracterização físico-química, *Jatropha curcas* L.

ABSTRACT

Most of the energy used worldwide comes from fossil fuels (oil, coal and natural gas). Renewable energy sources, particularly biomass, are considered the cleanest of the fossil fuel based. The government program, launched in Brazil in 2004 - the National Program of Production and Use of Biodiesel (NPPB) - is based not only on environmental sustainability criteria, but mainly on social criteria, with greater use of labour force and decentralization of production. Therefore was intensified research on raw materials from more inclusive supply chains. The *jatropha* since 2006 has attracted the interest of research in Brazil, for its high oil yield per hectare and for hardiness and adaptation *edaphoclimatic* this oilseed. However, beyond the agronomic challenges facing culture, it still need to adjust the process to produce biodiesel using your oil. This study aimed to identify which variables (molar ratio, percentage of KOH, time, temperature, agitation, acidity and washes) are significant for the production of biodiesel oils using low and high acidity of *jatropha* methyl and ethyl routes. For the concomitant study of large numbers of variables a 2^{7-3} fractional factorial design was used. The response variables were mass yield and content ester formed. The density and viscosity analyzes were performed in order to support the identification of the phases formed after the reaction. Data were processed with the aid of Statistica 12 software (Statsoft, USA) was noticed that the percentage of KOH and the molar ratio alcohol / oil are the independent variables that most influence in converting *jatropha* oil into methyl esters and ethyl.

Keywords: biodiesel, oil, physic-chemical characterization, *Jatropha curcas* L.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da oferta interna de Energia: Brasil, Mundo e OCDE.	6
Figura 2-Consumo final de energia por fonte.....	7
Figura 3-Planta do pinhão-manso.....	13
Figura 4-Porcentagem de óleo, produtividade, ciclo de vida e rendimento.	15
Figura 5-Processo de filtração do óleo bruto para obtenção do óleo de alta acidez.....	16
Figura 6-Multiviscosímetro utilizado na análise de viscosidade.....	17
Figura 7-Densímetro Digital utilizado na análise de densidade.	18
Figura 8-Titulador potenciométrico utilizado nas análises químicas de acidez.	18
Figura 9- Equipamento Rancimat para análise oxidativa.....	19
Figura 10. Oxidação na lâmina de cobre.	19
Figura 11-Reação de transesterificação.....	21
Figura 12-Processo de reação do biodiesel.....	22
Figura 13-Centrífuga utilizada na separação do biodiesel.....	23
Figura 14-Separação do biodiesel.....	23
Figura 15-Rotaevaporador a vácuo com chiller Marca Büchi R-210 utilizado na secagem do biodiesel.....	24
Figura 16-Cromatógrafo à gás utilizado no teor de éster.	25
Figura 17-Duplicata óleo de alta acidez.	27
Figura 18-Duplicata óleo de soja e óleo de baixa acidez.	28
Figura 19-Resultado da oxidação da lamina de cobre após 3 horas. (1: placa usada no óleo de baixa acidez; 2: placa usada no óleo de alta acidez; 3: placa usada no óleo de soja; P: placa de referência).....	28
Figura 20- Gráfico de pareto do rendimento metílico.	33
Figura 21- Gráfico de pareto do teor de éster metílico.....	33
Figura 22-Gráfico de pareto do rendimento etílico.	35
Figura 23-Gráfico de pareto do teor de éster etílico.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Especificação do Biodiesel.....	10
Tabela 2-Delineamento experimental fatorial 2^{7-3} utilizado para experimentos de metanol e etanol (valores codificados).....	20
Tabela 3-Condições reais utilizadas na síntese de biodiesel por rota metílica.....	21
Tabela 4-Condições reais utilizadas na síntese de biodiesel por rota etílica.	21
Tabela 5-Resultados das análises físico-químicas.....	26
Tabela 6- Resultados de viscosidade, densidade, teor de éster e rendimento das fases formadas durante a rota metílica.	30
Tabela 7-Planejamento fatorial e os resultados do rendimento e teor de éster metílico.	32
Tabela 8-Planejamento fatorial e os resultados do rendimento e teor de éster etílico.....	35

LISTA DE SIGLAS

ABPPM	Associação Brasileira de Produtores de Pinhão Manso
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
BAG	Banco Ativo de Germoplasma
CNPAE	Centro Nacional de Pesquisa em Agroenergia
CPAC	Centro de Pesquisa Agropecuária dos Cerrados
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
KOH	Hidróxido de potássio
MAPA	Ministério da Agricultura e Abastecimento
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économique
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
pH	Potencial Hidrogeniônico
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
CO	Monóxido de carbono

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. JUSTIFICATIVA	4
3. OBJETIVO DO TRABALHO.....	5
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
4. REFERENCIAL TEÓRICO	6
4.1 MATRIZ ENERGÉTICA.....	6
4.2 BIODIESEL	7
4.2.1. Características principais do biodiesel	8
4.2.1.1. Propriedades Físicas	8
4.2.1.2. Propriedades Químicas	9
4.3 PINHÃO-MANSO	11
4.3.1. Pinhão-manso no mundo	11
4.4 PLANTA DO PINHÃO-MANSO.....	12
4.5 DEBULHAMENTO	13
4.6 EXTRAÇÃO DO ÓLEO	14
4.7 ÓLEO DO PINHÃO-MANSO	14
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
5.1 ANÁLISES FÍSICAS	17
5.1.1. Viscosidade.....	17
5.1.2. Densidade	17
5.2 ANÁLISES QUÍMICAS	18
5.2.1. Acidez	18
5.2.2. Estabilidade oxidativa.....	19
5.2.3. Corrosividade na lâmina de cobre	19
5.3 . PRODUÇÃO DE BIODIESEL	20
5.3.1. Planejamento experimental.....	20
5.3.2. Procedimentos	22
5.4 ANÁLISE DE QUALIDADE	24
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO UTILIZADAS	26

6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL	29
6.2.1. Análises Estatísticas	32
7. CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
ANEXOS	41
ANEXO I- DETERMINAÇÃO DE TEOR DE ÉSTER EM BIODIESEL.....	41

1. INTRODUÇÃO

Atender a demanda energética mundial tem sido um desafio para a sociedade moderna. A constante elevação no valor do barril de petróleo e as questões ambientais relacionadas à queima de combustíveis fósseis têm ajudado para que a sociedade perceba que a utilização de energia renovável, mais que uma necessidade, é uma realidade. A substituição ainda que parcial dos derivados de petróleo por biocombustíveis é uma opção que não pode ser adiada, devido à busca pelo equilíbrio ecológico baseado na redução de gases poluentes, pois o biodiesel polui menos que o diesel. Um estudo conjunto do Departamento de Energia e do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos mostrou que o biodiesel reduz 78% das emissões líquidas de monóxido de carbono (CO) comparado ao diesel (Emissão de Gases Poluentes e Biodiesel, 2014).

Os biocombustíveis estão presentes no cotidiano do brasileiro há mais de 80 anos. Entretanto, foi na década de 1970, durante as crises do petróleo, que sua produção e uso ganharam destaque. Na época foi criado o Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool), que teve o sucesso de introduzir em larga escala o etanol da cana-de-açúcar na matriz de combustíveis no Brasil. Essa contribuição da cana-de-açúcar (etanol e bioeletricidade), junto com o biodiesel e outras fontes como a hidroeletricidade, torna a matriz energética brasileira um modelo de composição equilibrada entre recursos renováveis e não renováveis (SECOM, 2008).

O biodiesel tem sido uma alternativa para a larga utilização do petróleo e seus derivados, sendo este um dos grandes responsáveis pelos danos causados da poluição dos combustíveis fósseis e pelos problemas ambientais existentes, o que vem causando o aquecimento global e suas consequências.

Analisando a fonte do biodiesel, este biocombustível não contém fonte petrolífera, sendo então um combustível renovável. O biodiesel pode ser misturado ao diesel diretamente, podendo ser chamado de ecodiesel e este pode ser adicionado no motor com pouca ou nenhuma modificação. O ecodiesel pode ser adicionado no motor com poucas ou até nenhuma modificação, pois as propriedades do biodiesel são semelhantes à do diesel (SOUZA, *et al.*, 2009).

O biodiesel no Brasil surgiu de um estudo de viabilidade conduzido por um Grupo Interministerial, coordenado pela Casa Civil da Presidência da República. Desse estudo

nasceu toda a conceituação e normatização do que veio a se chamar Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (FALOPPA e MARQUES, 2008).

De acordo com o site do PNPB, ele informa que é um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda. As principais diretrizes do PNPB são implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social; garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas.

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Esse percentual obrigatório seria de 5% oito anos após a publicação da referida lei, havendo um percentual obrigatório intermediário de 2% três anos após a publicação da mesma.

O marco regulatório que autoriza o uso comercial do biodiesel no Brasil considera a diversidade de oleaginosas disponíveis no País, a garantia do suprimento e da qualidade, a competitividade frente aos demais combustíveis e uma política de inclusão social. As regras permitem a produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas, possibilitando a participação do agronegócio e da agricultura familiar.

As leis que constituem o marco regulatório estabelecem os percentuais de mistura do biodiesel ao diesel de petróleo e a forma de utilização e o regime tributário. Os decretos regulamentam o regime tributário com diferenciação por região de plantio, por oleaginosa e por categoria de produção (agronegócio e agricultura familiar), criaram o selo Combustível Social e isentaram a cobrança de Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI). A regulamentação feita pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), responsável pela regulação e fiscalização do novo produto, cria a figura do produtor de biodiesel, estabelece as especificações do combustível e estrutura a cadeia de comercialização. Também foram revisadas 18 resoluções que tratam sobre combustíveis líquidos, incluindo agora o biodiesel. A mistura do biodiesel ao diesel de petróleo é realizada pelas distribuidoras de combustíveis, assim como é feito na adição de álcool anidro à gasolina. As refinarias também estão autorizadas a fazer a mistura.

A regulamentação também permite usos específicos do biodiesel, com misturas superiores à estabelecida pelo marco regulatório, desde que autorizadas pela ANP. Essas experiências serão acompanhadas e podem gerar informações para aumentar o percentual de

adição do combustível ao diesel de petróleo. O novo combustível também poderá ser utilizado na geração de energia elétrica em comunidades isoladas, principalmente na região Norte, substituindo o óleo diesel em usinas termelétricas. A adição de 2% de biodiesel não exigirá alterações nos motores movidos a diesel, assim como não exigiu nos países que já utilizam o produto. Os motores que passarem a utilizar o combustível misturado ao diesel nesta proporção terão a garantia de fábrica (FALOPPA e MARQUES, 2008).

Portanto a utilização do biodiesel na matriz energética é essencial para a substituição das usinas termelétricas, sendo seu funcionamento muito caro, o que traz economia para o governo. Também é importante para a sustentação da agricultura familiar, que utiliza o óleo vegetal de suas matérias – primas, para a produção de biodiesel, o que traz renda e sustentabilidade. Ainda por cima, a utilização do biodiesel diminuirá a necessidade de utilização do diesel, combustível fóssil, tornando a matriz energética mais limpa e renovável.

2. JUSTIFICATIVA

Diante da busca por novas oleaginosas para a produção de biodiesel, o pinhão-mansão sinaliza um potencial a ser explorado nos próximos anos, pois contém um alto teor de óleo quando comparado a outras oleaginosas, como por exemplo, a soja. Comparado ao diesel, o biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico e o cultivo do pinhão-mansão estimula a agricultura familiar, o que traz fonte de renda e emprego para a região onde é produzido.

No Brasil, quase a totalidade das indústrias produzem biodiesel através da reação de transesterificação, que deve ser ajustada de acordo com a matéria-prima utilizada. Assim, determinar as condições de processo, tais como quantidade de catalisador utilizado, o tempo e temperatura mais adequada para a reação ocorrer, a quantidade de álcool necessária e se o tempo que o óleo tem importa ou não a produção do biodiesel de pinhão-mansão é importante. Entendendo essas condições, além de saber o que é importante ou não para a produção de biodiesel, também trará economia na utilização dos reagentes, sabendo qual a quantidade necessária que deve ser usada, evitando assim excesso, por exemplo, de álcool não reagido na reação.

3. OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo analisar quais as variáveis independentes (razão molar, percentual de KOH, tempo, temperatura, agitação, acidez e lavagens) são significativas na produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Caracterizar os óleos de pinhão manso de baixa e alta acidez em relação às suas características físico-químicas de viscosidade, densidade, corrosão ao cobre, índice de acidez e estabilidade oxidativa.
- ii. Determinar quais variáveis do processo de transesterificação (etílica e metílica) afetam a síntese do biodiesel de pinhão manso.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 MATRIZ ENERGÉTICA

A matriz energética brasileira é um exemplo de sustentabilidade. Enquanto a média mundial apresenta-se com 13,2% de fontes renováveis, o Brasil utiliza quase 43% e deverá elevar esse patamar para 47% em até 2030, de acordo com previsão do Plano Nacional de Energia. No caso dos países da Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE), em sua maioria nações com elevado desenvolvimento econômico, a participação de fontes renováveis é ainda menor (8%). De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2012 a participação de energia renovável na matriz energética brasileira manteve-se a mais elevada do mundo, com pequena redução devido à menor oferta de energia hidráulica e de etanol (Figura 1).

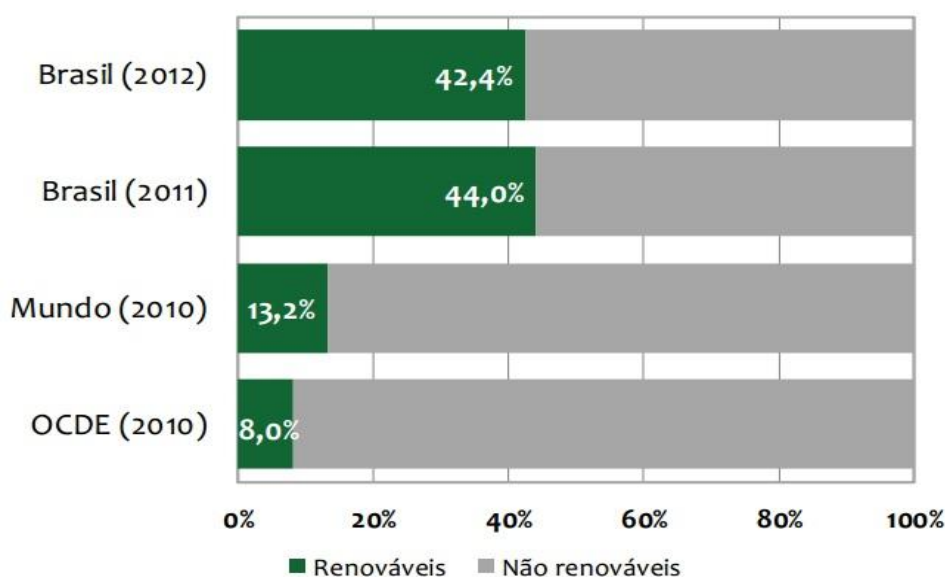


Figura 1- Estrutura da oferta interna de Energia: Brasil, Mundo e OCDE.

Fonte:EPE, 2012

Na Figura 2 é possível observar quais são as fontes mais usuais na matriz energética brasileira, incluindo as fontes renováveis e não renováveis. O consumo de energia por fontes renováveis vem crescendo, o que diminui a utilização de combustíveis fósseis e consequentemente a diminuição de emissões do efeito estufa.

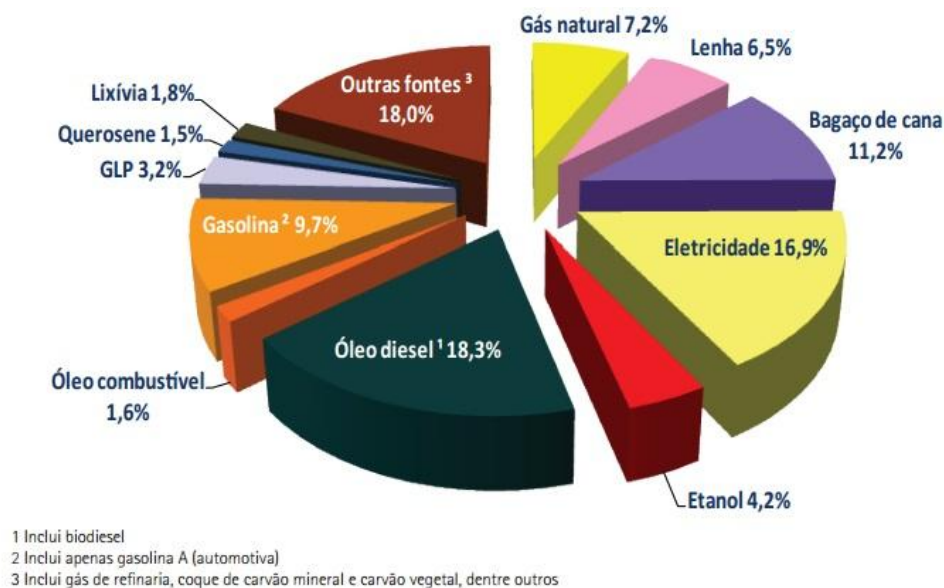


Figura 2-Consumo final de energia por fonte.

Fonte: EPE, 2012

4.2 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível renovável e biodegradável. É produzido a partir da reação de esterificação entre um óleo vegetal ou animal, e um álcool, que pode ser etanol ou metanol. A ANP definiu o que é biodiesel de acordo com a resolução N° 42 que diz que o biodiesel “é um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme especificação técnica contida no Regulamento Técnico N° 4/2004, que faz parte dessa resolução”. Já a American Society for Testing and Materials (ASTM) informa que o biodiesel “é um combustível composto de mono-álquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100. É tipicamente produzido através da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool, metanol ou etanol, na presença de catalisador”.

Existem vários tipos de reações que podem produzir biodiesel, como a reação de transesterificação, hidroesterificação ou esterificação. A transesterificação é a mais usual no Brasil e no mundo. Para que a transesterificação ocorra, deve estar presente o ácido graxo, um álcool e um catalisador básico, o hidróxido de potássio (KOH) irá ajudar na aceleração e purificação da reação. Ao final da reação tem-se o biodiesel na camada superior e a glicerina, que é um subproduto do biodiesel.

4.2.1. Características principais do biodiesel

Como todo combustível, o biodiesel contém propriedades físicas e químicas que o caracteriza. Essas propriedades são dependentes da matéria-prima e do agente de transesterificação. Abaixo serão relacionadas algumas das propriedades físico-químicas mais importantes para uma boa caracterização do biodiesel.

4.2.1.1. Propriedades Físicas

- Viscosidade

A viscosidade de um fluido é a resistência ao escoamento, dependendo de uma dada temperatura. Pode ser analisado em um viscosímetro manual ou digital

- Densidade

Densidade ou massa específica é o valor obtido da razão entre a massa por unidade de volume, expressa em grama por mililitro (g/ml), grama por centímetro cúbico (g/cm³) ou quilograma por metro cúbico (kg/m³) medida através de um densímetro ou densímetro digital (AMARAL, 2012).

- Ponto de Névoa e de Fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria-prima que lhe deu origem, e ainda, o álcool utilizado na reação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado (FALOPPA e MARQUES, 2008).

- Ponto de Fulgor

É a temperatura à qual o combustível inflama na presença de calor. Essa propriedade é importante para transporte e armazenamento do combustível. O biodiesel nas condições normais de temperatura não é inflamável, o que torna o seu transporte e armazenamento mais seguro, comparado ao diesel.

- Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa quando é queimado. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (FALOPPA e MARQUES, 2008).

- Índice de Cetano

O índice de cetano ou octanagem indica quão boa será a combustão do combustível, ou seja, quanto maior for o índice de cetano, melhor será a combustão desse combustível no motor. O índice de cetano do biodiesel é maior que o do diesel, sendo mais uma vantagem para o uso do biocombustível.

4.2.1.2. Propriedades Químicas

- Teor de Enxofre

O biodiesel possui a vantagem com relação aos combustíveis de origem fóssil por não haver enxofre em sua composição. Assim o biodiesel polui e agrava menos que a utilização do diesel no motor.

- Índice de Acidez

É a quantidade de álcali que é expressa em miligramas de KOH por grama de amostra, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes na amostra. O índice de acidez é importante para avaliar se com o passar do tempo ocorreu hidrólise no combustível gerando possíveis ácidos graxos livres.

- Teor de Éster

Este método é muito importante, pois define a porcentagem de ésteres que foram produzidos na reação. Quanto maior a porcentagem de ésteres, maior a qualidade do biodiesel. Ele pode ser determinado pela técnica instrumental de cromatografia gasosa.

- Corrosividade ao Cobre

O método avalia a imersão de uma lâmina de cobre no combustível. Essa lâmina é comparada com uma lâmina de referência e observa-se se houve alteração.

- Teor de Água

Pode ser avaliado em uma coluna de Karl Fisher para a determinação de água em óleos e biodiesel. Este método indica a quantidade de água em mg/kg presente no biodiesel.

- Estabilidade Oxidativa

É um teste que acelera a oxidação do combustível medindo alta temperatura e fluxo de ar. No Brasil o tempo mínimo é de 8 horas.

No regulamento técnico numero 14, de 11.05.2012 – DOU 18.5.2012, a ANP apresenta as especificações de qualidade do biodiesel, informando uma faixa de valores aceitáveis para cada característica analisada e os métodos que devem ser seguidos. Alguns destes critérios estão apontados na Tabela 1.

Tabela 1-Especificação do Biodiesel.

CARACTERISTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	—	LII(1)			
Massa Específica a 20°C	Kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EM ISSO 3675 - EM ISSO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	44	EM ISSO 3104
Teor de Água, Max.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Teor de éster	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Índice de acidez, máx	mg KOH/g	0,5	14448	664	EN ISO 14104 (8)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Glicerol livre, Max.	%massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, Max (9)	%massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol	%massa	0,8	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105
Diacilglicerol, máx	%massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Tricialglicerol, máx	%massa	0,2	15342 (8)	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, Máx.	%massa	0,2	15343	-	EN 14110 (8)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

4.3 PINHÃO-MANSO

4.3.1. Pinhão-manso no mundo

Acredita-se que a origem do pinhão-manso possa ter ocorrido no México ou na América Central. Alguns autores acreditam que o pinhão-manso proceda da América do Sul, ou possivelmente originária do Brasil. Existem genótipos da planta que podem ser tóxicos, o genótipo não tóxico é encontrado somente no México. O pinhão-manso também pode ser encontrado na Índia, Filipinas e Timor Leste. É uma cultura perene, rústica e adaptada a

condições edafoclimáticas diversas, resistente à seca, ambientes tropicais e subtropicais, não demanda regime nutricional especial, não é predada por animais e é resistente a pragas (BECKER e MAKKAR, 2008).

No Brasil, o pinhão-manso ocorre praticamente em todas as regiões do país, sempre de forma dispersa, propagando-se, sobretudo nos estados do Norte e do Nordeste, em Goiás e em Minas Gerais (ALVES, 2010; FREIRE *et al.*, 2009). Segundo Dourado (2009), desde 2004 alguns empreendedores vêm plantando pinhão-manso no Brasil e produzindo sementes em suas lavouras. A cultura ainda não está domesticada.

4.4 PLANTA DO PINHÃO-MANSO

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta perene, pertencente a família das *Euphorbiaceae*. A partir de suas sementes pode-se extrair um óleo semelhante ao de canola. Entre essas, pode-se ressaltar a fabricação de sabões, lubrificantes, tintas e mais recentemente a possibilidade de ser utilizado para a produção de biodiesel (JÚNIOR, *et al.*, 2009). O pinhão-manso é um arbusto de crescimento rápido que pode atingir de 3 a 5 metros de altura, com diâmetro do tronco de aproximadamente 20 cm. O caule é liso, de lenho mole, e exsuda um látex caustico, quando recebe qualquer ferimento, Possui raízes curtas e pouco ramificadas. O tronco é dividido desde a base, em compridos ramos, com numerosas cicatrizes produzidas pela queda das folhas na estação seca (fenômeno da caducifólia), as quais ressurgem logo após as primeiras chuvas. As folhas do pinhão manso são verdes e brilhantes, largas e alternas, em forma de palma com três a cinco lóbulos e pecioladas, com nervuras esbranquiçadas e salientes na face interior. A planta é monóica com flores masculinas e femininas na mesma inflorescência. As masculinas surgem em maior número, nas extremidades das ramificações, e as femininas na base delas. Estas flores são amarelo-esverdeadas e diferenciam-se também pela ausência de pendúculo articulado nas femininas, as quais são largamente pendunculadas (DIAS, 2007). O fruto (é uma cápsula trilocular onde as sementes escuras e lisas se alojam em seu interior, possuindo um teor de óleo que pode variar entre 30 e 40%). Apresenta vasta distribuição geográfica, podendo ser encontrado desde as regiões tropicais secas até as regiões equatoriais úmidas. A Figura 3 mostra a planta do pinhão manso e seus derivados.



Figura 3-Planta do pinhão-mansão.

A planta se desenvolve bem com precipitações anuais acima de 600 mm de chuva/ano, sendo tolerante a longos períodos de estiagem, porém, com precipitação abaixo de 300 mm/ano, ela paralisa o seu desenvolvimento. A produtividade do pinhão-mansão é bastante afetada pela distribuição de chuvas e também pela ação prolongada de ventos na época da floração (queda de botões florais e redução na polinização). A planta adapta-se com facilidade a diversas condições climáticas, revelando-se bastante rústica. A temperatura ideal está entre 20 a 28 °C. O tipo de solo ideal deve ser profundo, com boa drenagem e de fertilidade natural elevada. Entretanto, pode ser cultivado em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, como, por exemplo, no Semiárido nordestino (JÚNIOR, *et al.*, 2009).

A semente é relativamente grande. Quando seca mede entre 1,5 e 2,0 cm de comprimento. Em sua constituição apresenta, de fora para dentro, tegumento rijo e película branca cobrindo a amêndoa. A amêndoa contém o albúmen ou endosperma que é abundante, branco, oleaginoso (38% de óleo) e o embrião, constituído do eixo embrionário e de dois largos cotilédones achatados e foliáceos (DIAS, 2007).

4.5 DEBULHAMENTO

Após a colheita, os frutos serão dispostos sobre terreiro pavimentado ou lona, quando não pavimentado, onde ficarão sob o sol para secarem. Quando estiverem secos, os frutos serão então beneficiados, ou seja, as sementes serão extraídas da cápsula ou casca (debulhamento), por processo manual ou mecanizado. Após o beneficiamento, deve-se verificar a umidade das sementes, que deverá ser de 11 a 13%, para somente então serem armazenadas ou processadas para extração do óleo (DIAS, 2007).

4.6 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

As sementes passam por um processo de limpeza em peneiras para a separação da casca e dos resíduos. A seguir, aquelas selecionadas são levadas para uma caldeira, onde passam por um cozimento em condições controladas de umidade, temperatura e vapor. Após o cozimento, as sementes seguem para uma prensa helicoidal contínua, onde as células são rompidas e o óleo bruto é extraído. Quando o óleo é extraído da semente é gerado um subproduto chamado de torta. O resíduo dessa primeira etapa é a torta gorda. Esta pode ser submetida a um processo de extração por solvente, que retira o óleo remanescente, sobrando a torta magra ou farelo. O farelo pode ser comercializado como adubo. Após a extração, o óleo passa por um processo de decantação para a separação das impurezas pesadas. Em seguida, ele passa pela filtragem (ARAÚJO, 2012).

4.7 ÓLEO DO PINHÃO-MANSO

Os óleos vegetais são compostos naturais, solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. Geralmente a composição química dos óleos são semelhantes com classificação química em glicerídeos ou não glicerídeos. Os glicerídeos são compostos por ácidos graxos e gliceróis. De acordo com ALVES (2010) o óleo de pinhão-manso caracteriza-se por conter aproximadamente 97,6 % de triacilglicerídeos, 0,95 % de glicolipídeos e 1,45 % de fosfolipídios. Os triacilglicerídeos são compostos por aproximadamente 35 a 52 % de ácido oleico e 15 a 48 % de ácido linoleico, 14,3 % de ácido palmítico e 5,1 % de ácido esteárico. A composição química, em termos de ácidos graxos que podem estar presentes na estrutura dos triacilglicerídeos, muda em função do período de colheita, adubação, clima, época de plantio e tratamentos culturais.

Os ácidos graxos do pinhão manso se assemelham com os do óleo de soja. Essa semelhança poderia ser um bom potencial para a alimentação humana, o que inviabiliza isso é o fato de o pinhão manso conter ésteres de forbol, que é um componente tóxico, não podendo ser utilizado para este fim. A torta também contém os ésteres de forbol citados acima. Pesquisadores estão trabalhando para a detoxificação da torta do pinhão manso para alimentação animal, o que agregaria valor para este subproduto. BRAGA (2010) fala que o

óleo do pinhão-mansão é o grande motivo para que haja investimentos em cultivos da planta. A grande produção de óleo por essa planta deve-se ao número de flores por inflorescência, conseqüentemente o número de frutos por cacho, o percentual de óleo por semente e o número de plantas por hectare.

O pinhão-mansão possui algumas características potenciais desejáveis, que o tornam interessante, tais como: alto rendimento de óleo, boa qualidade do óleo para produção de biodiesel, adaptabilidade a diferentes regiões, altamente resistente a doenças e a insetos, precocidade e longevidade, alternativa de diversificação, possibilidade de inserção na cadeia produtiva da agricultura familiar gerando empregos, baixo custo de cultivo, não pode ser utilizada para alimentação humana, entre outras (FREIRE e LIMA, 2011).

Pelo requisito porcentagem de óleo, o pinhão manso mostra-se melhor comparado a outras culturas como o algodão e soja Na Figura 4 é apresentado um comparativo da porcentagem de óleo, produtividade, ciclo de vida e rendimento.

Espécie	Material	Porcentagem de óleo	Produtividade (ton/ha)	Ciclo de vida	Rendimento (ton. óleo/ha)
Pinhão-mansão	Semente	25 – 54	2 – 12	Perene	1 – 6
Algodão	Semente	15 – 20	0,86 – 1,4	Anual	0,1 – 0,2
Amendoim	Semente	40 – 56	1,5 – 2	Anual	0,6 – 0,8
Dendê	Semente	20	15 – 25	Perene	3 – 6
Girassol	Semente	28 – 48	1,5 – 2	Anual	0,5 – 0,9
Mamona	Semente	43 – 45	0,5 – 1,5	Anual	0,5 – 0,9
Soja	Grão	17 - 20	2 – 3	Anual	0,2 – 0,4

Figura 4-Porcentagem de óleo, produtividade, ciclo de vida e rendimento.

Fonte: Adaptado de ALVES (2010).

Observa-se na Figura 4 que o pinhão-mansão quando comparado a outras culturas produz uma boa porcentagem de óleo, uma grande produtividade, que é calculado por toneladas por hectare, possui também um ciclo de vida perene, ou seja, um ciclo longo, além de um ótimo rendimento, mostrado em toneladas de óleo por hectare.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão utilizados dois óleos para a produção de biodiesel. Um óleo de alta acidez e um com baixa acidez. O óleo de baixa acidez é um óleo ao qual foi extraído a pouco tempo da semente, portanto, um óleo fresco. Já o óleo de alta acidez é um óleo velho (extraído a mais tempo), ao qual ficou armazenado sob refrigeração. O óleo de **alta acidez** foi uma doação do Rancho Ecológico (Londrina, PR) em Outubro de 2012 para a Embrapa Agroenergia, sendo armazenado no Laboratório de Processos Químicos (LPQ) desde 2012 até janeiro deste ano para sua filtragem e utilização. O óleo bruto de alta acidez estava misturado a uma borra derivado do processo da extração. Foi realizada a filtração com o auxílio de funil de Buchner e papel de filtro qualitativo Unifil 80g com o auxílio de bomba de vácuo, na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQ).

Já o óleo de **baixa acidez** foi extraído de sementes provenientes do BAG-CPAC/CNPAC em fevereiro de 2014 na Embrapa Agroenergia. Para a obtenção do óleo de baixa acidez, foi realizada uma extração em prensa tipo Expeller marca Scott Tech modelo SMR 610-G utilizando amostras de pinhão manso oriundas do BAG. Antes da extração, as amostras foram pesadas em balança semianalítica digital eletrônica e posteriormente aquecidas a 50°C por 45 minutos em secador rotativo marca Scott Tech modelo ERT 60 II. Logo após a retirada do aquecedor, os grãos foram processados na prensa por três vezes a fim de se obter a maior quantidade de óleo possível. Foi realizado então seu processo de filtração com os mesmos equipamentos citados anteriormente e ilustrada na Figura 5.

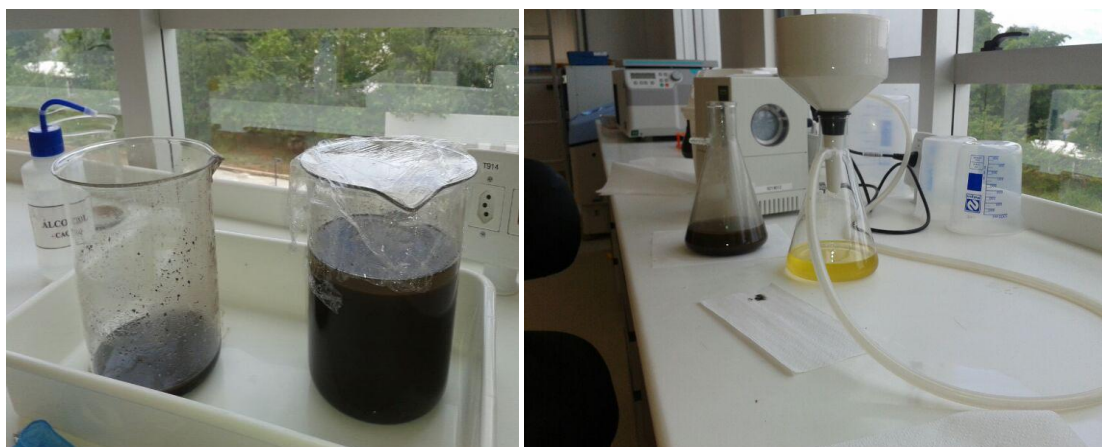


Figura 5-Processo de filtração do óleo bruto para obtenção do óleo de baixa acidez.

Fonte: Autora.

Após os processos de filtração foram iniciadas as caracterizações físico-químicas desses óleos. Para fins de comparação foi utilizado um óleo de soja comercial marca Contigo, refinado, contendo os seguintes antioxidantes, ácido cítrico ALL e TBHQ. Abaixo são listados os equipamentos e normas das análises.

5.1 ANÁLISES FÍSICAS

5.1.1. Viscosidade

Para a análise de viscosidade foi utilizado um multiviscosímetro marca Walter Herzog (Figura 6). O método foi seguido pela norma NBR 10441. A análise foi feita a temperatura de 40°C.

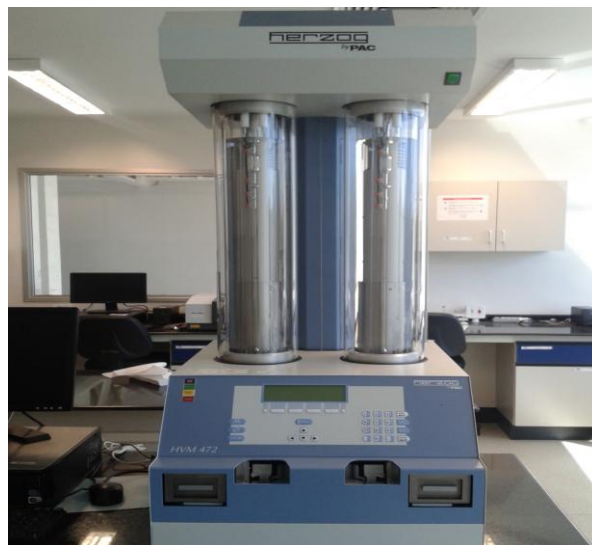


Figura 6-Multiviscosímetro utilizado na análise de viscosidade.

Fonte: Autora.

5.1.2. Densidade

A análise de densidade seguiu a norma NBR 14065, utilizando um densímetro digital marca Rudolph research Analytical (Figura 7).



Figura 7-Densímetro Digital utilizado na análise de densidade.
Fonte: Autora.

5.2 ANÁLISES QUÍMICAS

5.2.1. Acidez

A análise de acidez foi feita em um titulador potenciométrico marca Metrohm (Figura 8) seguindo a norma ASTM D664.



Figura 8-Titulador potenciométrico utilizado nas análises químicas de acidez.
Fonte: Autora.

5.2.2. Estabilidade oxidativa

Foi utilizado o Rancimat da marca Metrohm 873 para a análise de estabilidade oxidativa. A norma seguida foi a EN 14112.



Figura 9- Equipamento Rancimat para análise oxidativa.

Fonte: Autora.

5.2.3. Corrosividade na lâmina de cobre

Esta análise foi baseada na norma ABNT-NBR 14359. A análise é feita em um banho do óleo com uma lâmina de cobre a 50°C por 3h. Após este tempo avaliada a oxidação da placa de cobre contra uma lâmina padrão (Figura 10).



Figura 10. Oxidação na lâmina de cobre.

Fonte: Autora.

5.3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

5.3.1. Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento para síntese de biodiesel em diferentes condições a partir do óleo de pinhão manso. Primeiramente, um delineamento fatorial 2^{7-3} para escolher quais as variáveis mais importantes na produção de biodiesel. Na Tabela 2 são apresentados esses delineamentos utilizando como solvente metanol/etanol com as outras variáveis apresentadas em níveis codificados. Os níveis destas variáveis codificadas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2-Delineamento experimental fatorial 2^{7-3} utilizado para experimentos de metanol e etanol (valores codificados).

Solvente metanol/etanol							
Condição	Razão molar/solvente	Porcentual KOH	Temperatura °C	Tempo Reação (min)	Agitação	Acidez	Número de lavagens
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	1	-1
4	1	1	-1	-1	-1	1	1
5	-1	-1	1	-1	1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	-1	1
8	1	1	1	-1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1	1	1
10	1	-1	-1	1	1	1	-1
11	-1	1	-1	1	1	-1	1
12	1	1	-1	1	-1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1	-1
14	1	-1	1	1	-1	-1	1
15	-1	1	1	1	-1	1	-1
16	1	1	1	1	1	1	1

Tabela 3-Níveis das variáveis independentes que serão avaliadas no experimento.

Variáveis	-1	1
Razão molar óleo/solvente	1:3	1:9
Porcentual KOH	0,5	2
Temperatura °C	30	60
Tempo reação (min)	10	60

Agitação	baixa	alta
Acidez	baixa	alta
Lavagens	1	5

A partir das condições do delineamento experimental apresentado acima, foram calculados os valores reais de cada variável, considerando a estequiometria da reação da síntese de biodiesel por transesterificação (representada na Figura 11) e os dados de densidade e massa molar dos reagentes : Densidade do metanol: 0,79 g/cm³; Massa Molar do metanol: 32,04 g/mol; Densidade do óleo: 0,9105 g/cm³; Massa Molar do etanol: 46,06 g/mol; Densidade do etanol: 0,789 g/mol. (ATKINS e JONES, 2011) e Massa Molar do óleo: 869,12 g/mol (LEMÕES, *et al.*, 2012).

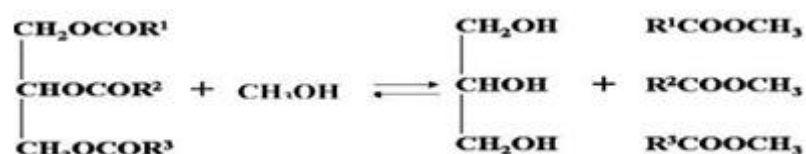


Figura 11-Reação de transesterificação.

Fonte: (SOUZA, 2014)

Após todos os cálculos serem feitos, obteve-se as condições reais das rotas metílica e etílica (Tabela 3 e 4).

Tabela 3-Condições reais utilizadas na síntese de biodiesel por rota metílica.

Razão Molar	Óleo(g)	ÁLCOOL(mL)	KOH(g)
1:3 e 0,5%	45,52	6,37	0,2275
1:3 e 2%	45,52	6,37	0,9105
1:9 e 0,5%	45,52	19,12	0,2275
1:9 e 2%	45,52	19,12	0,9105

Tabela 4-Condições reais utilizadas na síntese de biodiesel por rota etílica.

Razão Molar	Óleo(g)	ÁLCOOL (mL)	KOH(g)
1:3 e 0,5%	45,52	9,17	0,2775
1:3 e 2%	45,52	9,17	0,9105
1:9 e 0,5%	45,52	27,52	0,2275
1:9 e 2%	45,52	27,52	0,9105

5.3.2. Procedimentos

As soluções alcoólicas de KOH foram preparadas em cada uma das concentrações estabelecidas (0,5 ou 2%), utilizando-se como solvente o álcool adequado a cada uma das rotas estudadas (metanol ou etanol). Em um balão de fundo chato, o óleo foi adicionado, e realizou-se o aquecimento em banho-maria com agitação até que a temperatura fosse alcançada. Colocou-se a solução alcoólica de potássio no óleo e fechou o condensador para que o álcool não fosse evaporado (Figura 12). Após o término da reação, as fases produzidas foram levadas para a centrífuga por 8 minutos a 9000 rpm (Figura 13), para que haja a separação das fases. Colocou-se no funil de separação e aguardou a separação de fases (Figura 14). A glicerina foi pesada e armazenada. Iniciaram-se as lavagens. O pH foi medido em cada lavagem e depois descartou-se a água de lavagem. Utilizando soluções de 0,5% ou 2% de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), foi acrescido 15 mL no biodiesel produzido. Após as lavagens serem feitas, secou-se o biodiesel em um rotaevaporador (Figura 15), e aferiu-se seu peso. Sendo armazenado em temperatura ambiente até a realização das análises.

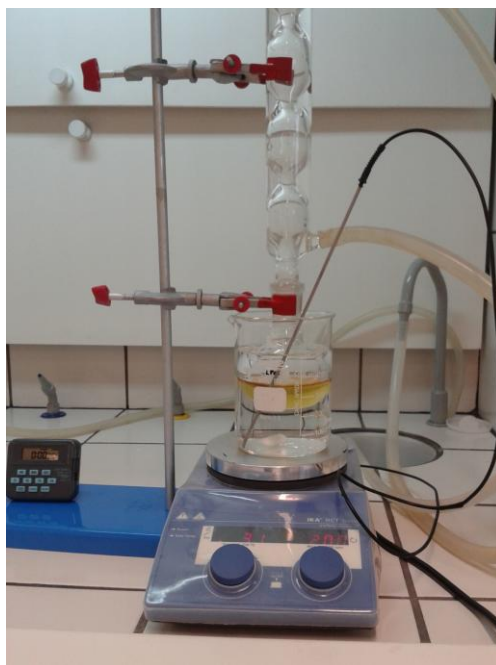


Figura 12-Processo de reação do biodiesel.

Fonte: Autora.

A separação do biodiesel foi feita em uma Centrifuga de bancada refrigeradora marca Hermle 2360K mostrada na Figura 13 abaixo.



Figura 13-Centrifuga utilizada na separação do biodiesel.
Fonte: Autora.



Figura 14-Separação do biodiesel.
Fonte: Autora.



Figura 15-Rotaevaporador a vácuo com chiller Marca Büchi R-210 utilizado na secagem do biodiesel.

Fonte: Autora.

5.4 ANÁLISE DE QUALIDADE

Para a caracterização dos biodieseis produzidos foram feitas as análises de densidade, viscosidade, teor de éster e rendimento. O rendimento foi calculado a partir do cociente da quantidade mássica de biodiesel produzido (a princípio, a fase superior da separação foi considerada como sendo biodiesel) pelo quanto de óleo inicial foi reagido. Para confirmação de que esta fase era realmente biodiesel ou não, foram realizadas análises de densidade e viscosidade, conforme relato nos itens 5.1 e 5.2, e de teor de ésteres metílicos/etílicos.

A análise de teor de éster foi executada de acordo com a norma EN 14103. Análise foi feita no equipamento Cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama e injetor automático CombiPal da marca Agilent/CTC 7890A/G6500-CTC, mostrado na Figura 16.



Figura 16-Cromatógrafo à gás utilizado no teor de éster.

Fonte: Autora.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE PINHÃO-MANSO UTILIZADAS

Foram analisados os dois óleos filtrados de pinhão-manso, de baixa e alta acidez, utilizados para a produção de biodiesel. Para fim de comparação foi analisado também o óleo de soja comercial. As análises físico-químicas realizadas foram: índice de acidez, corrosividade na lâmina de cobre, densidade, estabilidade oxidativa e viscosidade. Seus resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5-Resultados das análises físico-químicas

Amostra	Viscosidade (mm ² /s)	Densidade (g/cm ³)	Acidez (mg KOH/g)	Oxidação (horas)	Corrosão (após 3h)
Óleo de soja	31,916	0,92069	0,2860	5,20h	Sem corrosão
Óleo de pinhão manso de alta acidez	34,266	0,91669	3,1289	36,34h	Sem corrosão
Óleo de pinhão manso de baixa acidez	34,297	0,91660	0,8105	11,20h	Sem corrosão

Tanto os óleos de alta e baixa acidez quanto o óleo de soja comercial apresentaram viscosidade e densidade similares. A densidade de todos os óleos está dentro da faixa recomendada para o óleo de soja, no regulamento técnico para qualidade de óleos refinados comestíveis (instrução normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento).

A acidez de um óleo resulta do grau de desagregação dos triacilgliceróis, devido a reações químicas de hidrólise ou lipólise, formando-se desta forma os ácidos graxos livres. Assim, a acidez tem relação com fatores que incluem ataque de pragas e doenças, contacto prolongado da água com o azeite e ainda métodos de colheita, transporte, armazenamento e extração descuidados. O primeiro óleo apresentou alta acidez por conter um maior teor de ácidos graxos presente na amostra, acima da referida instrução normativa. Embora este seja um regulamento técnico mais utilizado na área de alimentos, pode servir como referencia para

a área de produção de biodiesel, pois também nesta indústria é aceito no máximo 1% de acidez em óleos, para garantir poucas perdas na produção.

Um dos meios mais utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o número de insaturações de uma determinada amostra. Todavia, é importante salientar que, quando o objetivo é avaliar a estabilidade oxidativa de um dado óleo, as informações obtidas através desse método não são adequadas, pois o número de iodo não discrimina que compostos estão contribuindo para o valor encontrado. Desse modo, há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidades à oxidação consideravelmente distintas (KUCEK, *et al.*, 2003). Os resultados da estabilidade oxidativa avaliada em Rancimat podem ser observados abaixo nas Figuras 17 e 18. Esta análise representa o tempo em que os óleos de pinhão-manso e o óleo de soja comercial demoraram a oxidar, em um ensaio acelerado de oxidação.

Os óleos de alta e de baixa acidez foram identificados respectivamente como CAQ-31-14 e CAQ-46-14.

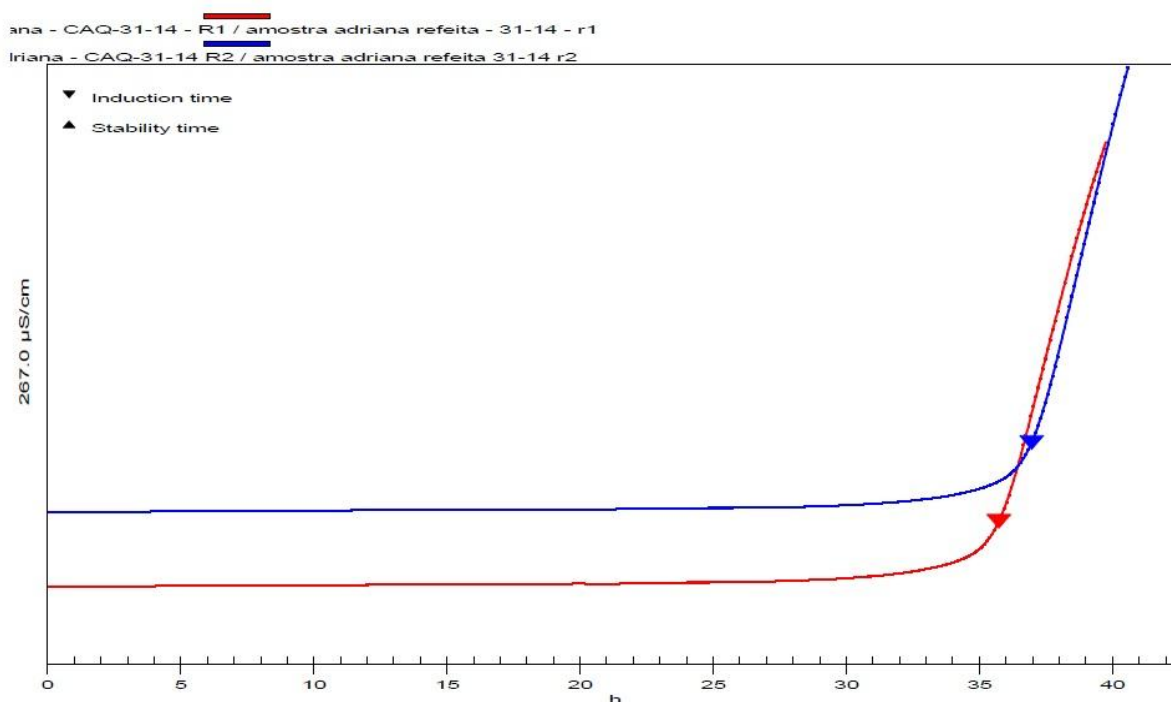


Figura 17-Duplicata óleo de alta acidez.

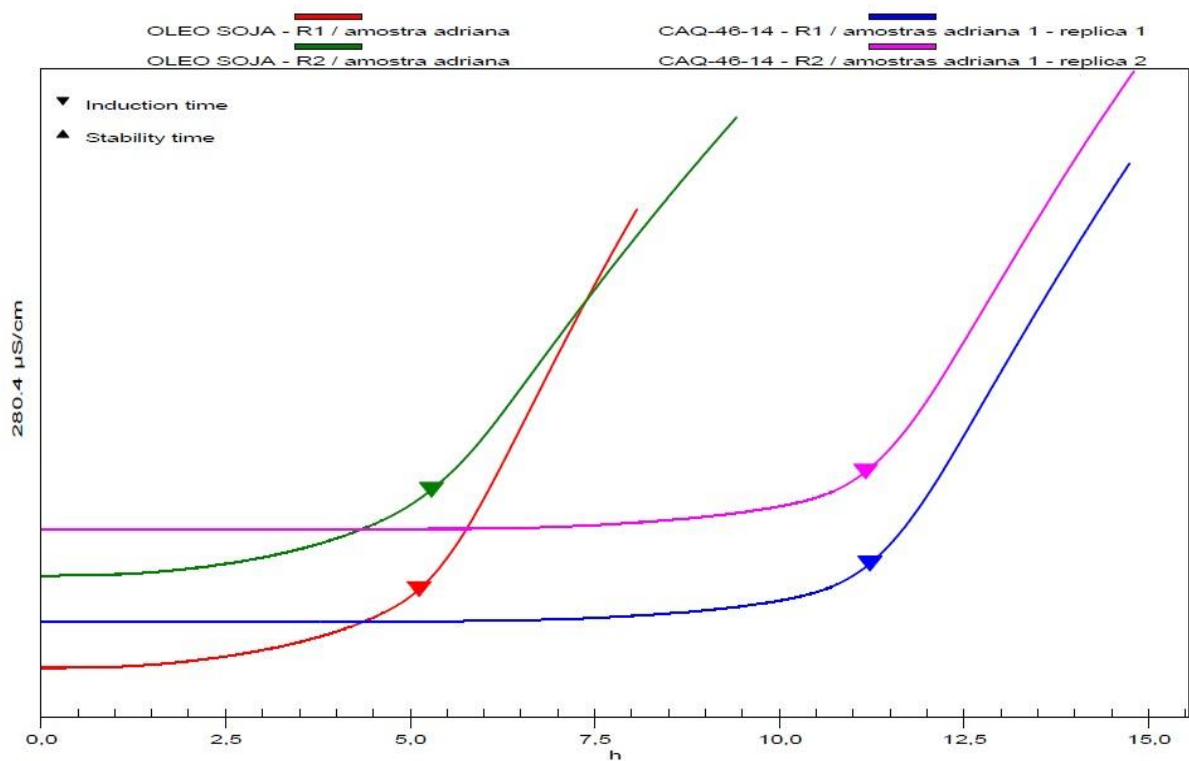


Figura 18-Duplicata óleo de soja e óleo de baixa acidez.

De acordo com as Figuras 17 e 18 acima, o óleo que levou mais tempo para sofrer oxidação foi o óleo de alta acidez. Isto pode estar relacionado às diferentes origens genéticas de cada semente de pinhão-mansó que foram utilizadas para a extração dos óleos.

Após os óleos ficarem por 3h em um banho com as lâminas de cobre, foi observado que não oxidação da lâmina. O que pode ser observado na Figura 19.

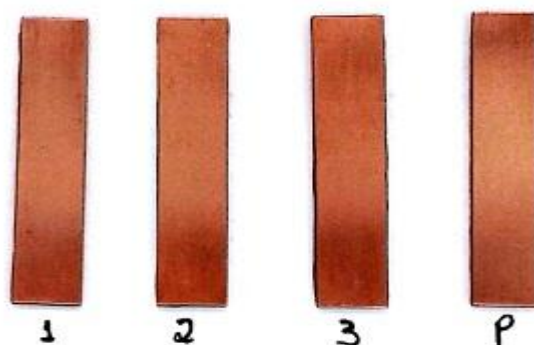


Figura 19-Resultado da oxidação da lamina de cobre após 3 horas. (1: placa usada no óleo de baixa acidez; 2: placa usada no óleo de alta acidez; 3: placa usada no óleo de soja; P: placa de referência).

Fonte: Autora.

De acordo com (ZAGONEL, 2000), a oxidação pode ser acelerada pela alta temperatura do óleo, que é uma das principais responsáveis pela modificação das características físico-químicas. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável. Sendo assim, os óleos de baixa e alta acidez foram armazenados em um sistema de refrigeração e o óleo de soja comercial foi reservado à temperatura ambiente, o que então não possibilitou a oxidação dos mesmos na lâmina de cobre.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL

Durante a realização do experimento de síntese, foi notado que em algumas condições experimentais não houve a produção de biodiesel ao final do tempo estipulado de reação, apresentando uma só fase de óleo não reagido. Em outros casos houve reação de transesterificação incompleta, produzindo duas fases de biodiesel e uma de óleo não reagido.

As análises de caracterização do biodiesel (densidade, viscosidade e teor de éster) serviram para apoiar a decisão de classificar cada uma das fases formadas como biodiesel ou óleo não reagido.

A densidade dos óleos de pinhão-mansão utilizados foi de 0,9166. De acordo com a legislação da ANP 14, de 11.05.2012, a densidade do biodiesel deve ser na faixa de 0,850 a 0,900. Portanto as amostras que apresentaram valores superiores a 0,900 foram consideradas como óleo não reagido. A viscosidade do óleo de pinhão-mansão foi em torno de 34,2 mm²/s, sendo que a viscosidade do biodiesel deve ser em torno de 3,0 a 6,0. Assim, este parâmetro sinalizou uma distinção clara entre biodiesel e óleo não reagido. Portanto, apenas as condições 3, 7, 8, 11, 13 e 15 formou biodiesel. Aquelas amostras que ainda ficaram dúvidas, o teor de éster foi relevante na confirmação. Os resultados descritos na Tabela 6 referem-se às amostras produzidas por rota metílica.

Tabela 6- Resultados de viscosidade, densidade, teor de éster e rendimento das fases formadas durante a rota metílica.

Condição	Viscosidade (mm ² /s)	Densidade (g/cm ³)	Rendimento (%)	Teor de Éster (%)
1	Óleo:14,852	Óleo: 0,90321	0	Óleo: 23,18
2	Óleo:24,936 biodiesel:*	Óleo:0,91132 biodiesel:0,82645	31,68	Óleo:6,51 biodiesel:6,16
3	Biodiesel:6,4493	Biodiesel:0,88310	79,26	Biodiesel:84,66
4	Óleo:19,206	óleo: 0,90528	0	Óleo:24,00
5	Óleo: 31,523	Óleo:0,91466	0	Óleo: 3,43
6	Óleo:33,162 biodiesel: *	Óleo:0,91626 biodiesel:0,81194	29,74	Óleo:1,21 biodiesel: 0,06
7	Biodiesel: 6,3949	Biodiesel:0,88666	76,32	Biodiesel:74,75
8	Biodiesel: 4,2635	Biodiesel:0,87817	91,85	Biodiesel:97,98
9	Óleo: 28,945	Óleo:0,91242	0	Óleo: 7,40
10	Óleo:27,041 biodiesel: *	Óleo:0,91398 biodiesel:0,82372	27,81	Óleo:2,32 biodiesel: 2,99
11	Biodiesel: 4,9663	Biodiesel:0,88136	60,92	Biodiesel:89,85
12	Óleo:15,647 biodiesel:*	Óleo:0,90407 biodiesel:0,85308	31,81	Óleo: 23,18 biodiesel:0,18
13	Biodiesel: 6,6969	Biodiesel:0,88883	86,91	Biodiesel:74,43
14	Óleo: 30,663 biodiesel:*	Óleo:0,91549 biodiesel: *	9,31	Óleo:4,14 biodiesel: 0,10
15	Biodiesel: 5,759	Biodiesel:0,88490	63,18	Biodiesel: 82,22
16	Óleo:16,562 biodiesel:*	Óleo:0,90271 biodiesel:0,86537	34,93	Óleo:16,81 biodiesel:13,99

Nota: (*) Amostras com quantidade insuficiente para fazer a análise

Os resultados descritos na Tabela 7 referem-se às amostras produzidas por rota etílica. As análises de densidade, viscosidade e teor de éster também foram essenciais para identificar onde houve ou não convertidas em biodiesel na rota etílica. Portanto, apenas nas condições 4, 8, 12, 13, 14 e 16 ocorreu a formação de biodiesel.

Tabela 7-Resultados de viscosidade, densidade, teor de éster e rendimento dos biodieseis etílicos.

Condição	Viscosidade (mm²/s)	Densidade (g/cm³)	Rendimento do biodiesel (%)	Teor de Éster (%)
1	Óleo: 13,740	Óleo: 0,89981	0	Óleo: 23,71
2	Óleo:12,430 biodiesel:2,1102	Óleo:0,89352 biodiesel:0,84078	51,25	óleo:15,18 biodiesel:33,78
3	Óleo: 15,625	Óleo: 0,91543	0	Óleo: 45,44
4	óleo:* biodiesel:4,2685 óleo(2):12,53	Óleo:0,90465 biodiesel:0,87082 óleo(2):1,01249	50,7	óleo:8,08 biodiesel:91,73 óleo(2):0,11
5	Óleo: 30,561	Óleo: 0,91411	68,76	Óleo: 4,72
6	Óleo:10,58 biodiesel:*	Óleo:0,88942 biodiesel:*	9,18	óleo:14,02 biodiesel:32,22
7	Óleo: 20,056	Óleo: 0,91541	0	Óleo: 32,18
8	óleo:* biodiesel:4,6152	Óleo:1,03494 biodiesel:0,87340	89,65	Óleo:0,12 biodiesel:96,73
9	óleo:* biodiesel:22,992	óleo:* biodiesel:0,90821	71	Óleo:1,74 biodiesel:16,86
10	Óleo:16,227 biodiesel:*	Óleo:0,90116 biodiesel: *	2,83	Óleo: 0,86 biodiesel:4,30
11	Óleo:14,674	Óleo: 0,90825	0	Óleo: 46,62
12	Óleo:22,808 biodiesel:4,2462	Óleo:1,00139 biodiesel:0,87054	86,77	Óleo:1,04 biodiesel:85,31
13	Biodiesel:22,082	Biodiesel:0,90873	84,24	Biodiesel:84,66
14	Biodiesel:7,7237	biodiesel:0,87471	76,69	Biodiesel :76,71
15	Óleo: 19,716	Óleo: 0,91882	0	Óleo: 44,02
16	Óleo:4,9596 biodiesel:4,8043	Óleo:0,95855 biodiesel:0,87367	65,22	Óleo:7,19 biodiesel:97,23

Nota: (*) Amostras com quantidade insuficiente para fazer a análise

Analisando as Tabelas 6 e 7, percebe-se que as condições com os menores valores, como as condições 1 e 2 não obtiveram biodiesel para a rota metílica, mas somente o óleo que foi misturado ao catalisador e ao álcool, que não foi reagido, isso se deve ao fato de a quantidade de cada variável (menores níveis) não ser adequada para haver uma reação completa. Entretanto essa mesma observação não pode ser confirmada nas últimas condições 15 e 16. Na rota metílica a condição 15 obteve um porcentual de éster de 82%, que é um valor alto, já na rota etílica essa mesma condição obteve propriedades de viscosidade e densidade de um óleo não reagido, sendo que seu teor de éster foi em torno de 44%, percebendo-se então, que não houve uma reação completa de transesterificação.

6.2.1. Análises Estatísticas

Para as análises estatísticas, foram consideradas para o rendimento, amostras que indicaram ser biodiesel de acordo com critérios de viscosidade, densidade e teor de ésteres. Já para o teor de éster, todos os resultados foram considerados, assim, uma condição que não teve sua síntese de biodiesel completa, mas teve um porcentual de éster de por exemplo 20%, teve esse valor considerado na análise. Essas análises foram feitas no software Statística 12 (Statsoft, EUA) adequado para análise de delineamento de uma Superfície de Resposta (MSR) proposto, com o objetivo de determinar quais as variáveis independentes afetam ou não a produção do biodiesel a partir do óleo de pinhão-manso. O software produziu gráficos de pareto de acordo com as variáveis codificadas de cada condição e os resultados de rendimento e teor de éster. O gráfico de pareto informa quais parâmetros apresentam influência em função das suas variáveis resposta. Para isso é necessário que se determine quais parâmetros realmente apresentam influência estatística significativa de 95% (BRANDÃO, *et al.*, 2007), assim condições que passaram da linha de influência ($p=0,5$) são importantes.

O uso do planejamento fatorial e a análise estatística expressaram o rendimento em massa e o teor de ésteres. Estes foram escritos função das variáveis independentes indicados na Tabela 7.

Tabela 7-Planejamento fatorial e os resultados do rendimento e teor de éster metílico.

Condição	Óleo: MeOH	Porcentual KOH	Temperatura °C	Tempo Reação (min)	Agitação	Acidez	Lavagens	Rendimento	Teor de Éster
1	1:3	0,5	30	10	200	0,81	1	0,00	0
2	1:9	0,5	30	10	800	0,81	5	0,00	0
3	1:3	2	30	10	800	3,12	1	79,26	84,66
4	1:9	2	30	10	200	3,12	5	0,00	0
5	1:3	0,5	60	10	800	3,12	5	0,00	0
6	1:9	0,5	60	10	200	3,12	1	0,00	0
7	1:3	2	60	10	200	0,81	5	76,32	74,75
8	1:9	2	60	10	800	0,81	1	91,85	97,98
9	1:3	0,5	30	60	200	3,12	5	0,00	0
10	1:9	0,5	30	60	800	3,12	1	0,00	0
11	1:3	2	30	60	800	0,81	5	60,92	89,95
12	1:9	2	30	60	200	0,81	1	0,00	0
13	1:3	0,5	60	60	800	0,81	1	86,91	74,43
14	1:9	0,5	60	60	200	0,81	5	0,00	0
15	1:3	2	60	60	200	3,12	1	63,18	82,22
16	1:9	2	60	60	800	3,12	5	0,00	0

Para a rota metílica, foram desconsideradas as condições 2, 6, 10 e 14 por não ter sido possível medir a viscosidade devido à baixa quantidade de amostra e ou por ter uma densidade fora da faixa de biodiesel. As condições 1, 4, 5, 9 possuem a densidade e viscosidade parecidas com as propriedades do óleo, por isso foram eliminadas. Já as condições 12 e 16 possuem um baixo teor de éster, o que as fizeram ser eliminadas. Analisando os resultados da rota metílica, o software gerou os seguintes gráficos de pareto mostrados nas Figuras 20 e 21 abaixo.

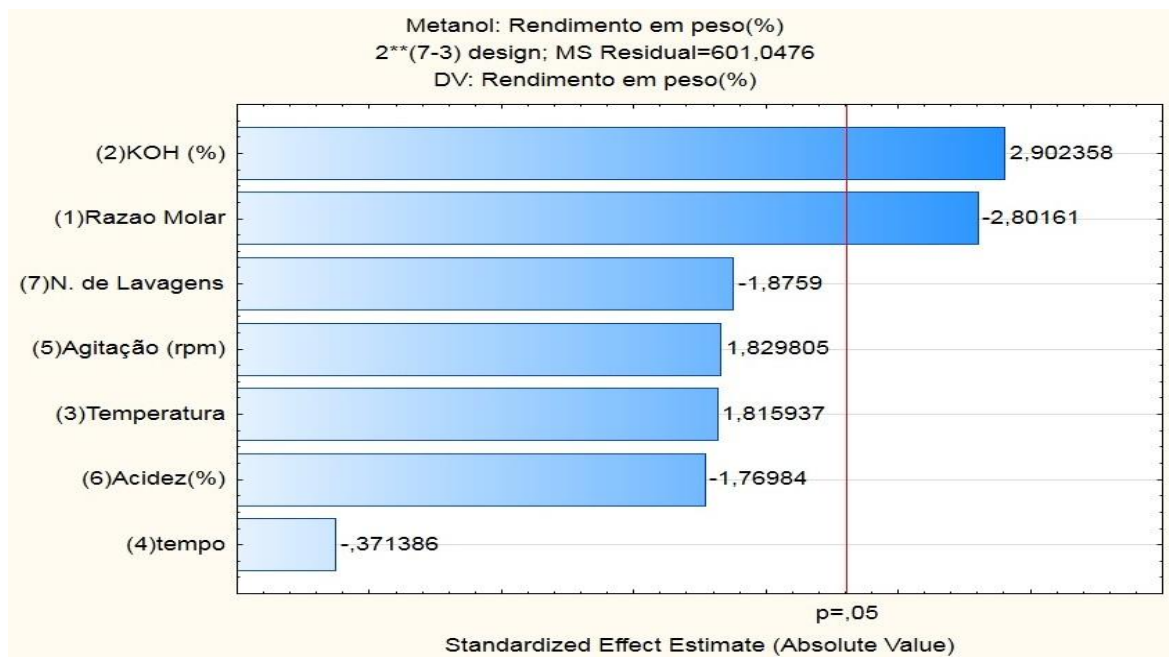


Figura 20- Gráfico de pareto do rendimento metílico.

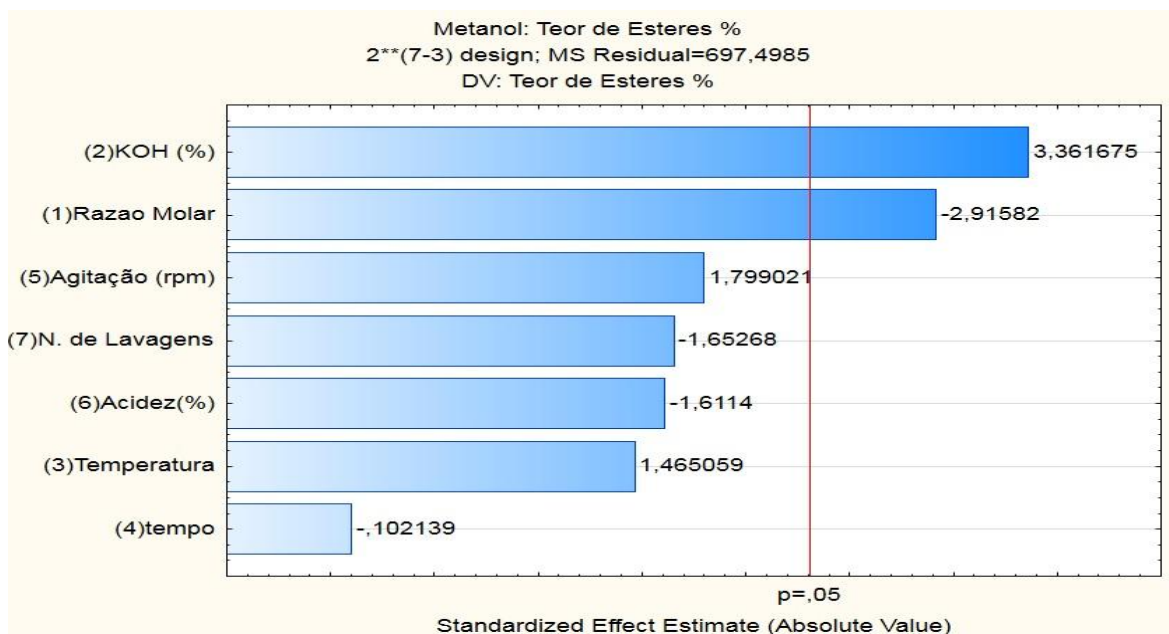


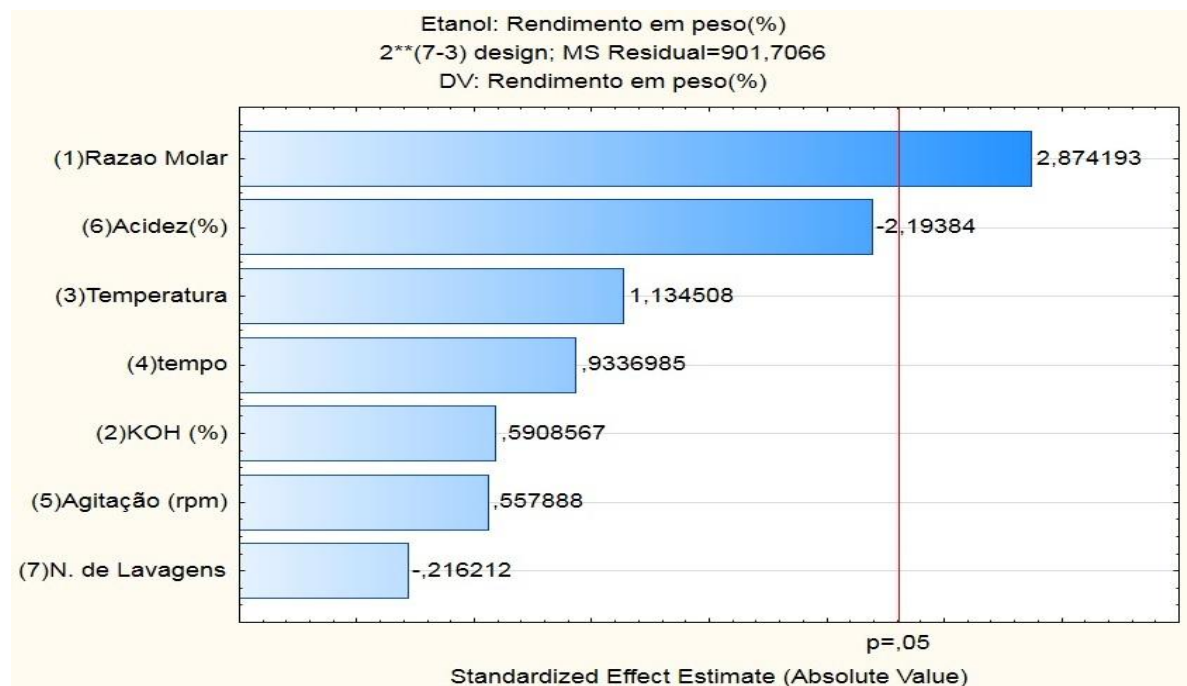
Figura 21- Gráfico de pareto do teor de éster metílico.

Na Figura 20 a variável resposta “rendimento” mostrou que o porcentual de KOH e a razão molar foram significativas. Segundo o gráfico, a quantidade de catalisador é a variável que mais pode interferir no rendimento, ocorrendo de forma direta (valor positivo do coeficiente), assim, quanto maior a quantidade de KOH, maior é o rendimento. Na razão molar isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a razão molar, menor é o rendimento. Já na Figura 21, a variável resposta “teor de éster” mostra que o porcentual de KOH e a razão molar foram relevantes, o porcentual de KOH acontecendo de forma direta, e a razão molar de forma inversa. Esses coeficientes negativos representados na razão molar das variáveis resposta “rendimento” e “teor de éster” contradiz ao que foi observado na prática. Um exemplo é o caso das condições 7 e 8 da rota metílica. As variáveis de porcentual de KOH, temperatura, tempo e acidez são iguais, diferindo a razão molar, sendo na condição 7 de 1:3 e na condição 8 de 1:9. Percebe-se pelo rendimento e o teor de éster que a condição 8 possui as duas variáveis resposta maiores que na condição 7. O mesmo caso aconteceu com as condições 15 e 16 da rota etílica. A condição 15 (razão molar 1:3) não teve conversão de biodiesel, já a condição 16 (razão molar 1:9) teve um rendimento de 65,22% e um teor de éster de 97,23%. Assim, uma maior razão molar favorece mais a conversão do biodiesel. Apesar da discrepância, o objetivo do screening foi atingido, ou seja, verificou-se que esta variável independente é importante, e deve ser considerada em um estudo futuro de otimização.

O uso do planejamento fatorial e a análise estatística que expressam o rendimento em massa e o teor de ésteres da rota etílica estão indicados na Tabela 8, e os gráficos de pareto são mostrados nas Figuras 22 e 23 abaixo.

Tabela 8-Planejamento fatorial e os resultados do rendimento e teor de éster etílico.

Condição	Óleo: EtOH	Porcentual KOH	Temperatura °C	Tempo Reação (min)	Agitação	Acidez	Lavagens	Rendimento	Teor de Éster
1	1:3	0,5	30	10	200	0,81	1	0	0
2	1:9	0,5	30	10	800	0,81	5	51,25	33,78
3	1:3	2	30	10	800	3,12	1	0	0
4	1:9	2	30	10	200	3,12	5	50,7	91,73
5	1:3	0,5	60	10	800	3,12	5	0	0
6	1:9	0,5	60	10	200	3,12	1	9,18	32,22
7	1:3	2	60	10	200	0,81	5	0	0
8	1:9	2	60	10	800	0,81	1	89,65	96,73
9	1:3	0,5	30	60	200	3,12	5	0	0
10	1:9	0,5	30	60	800	3,12	1	0	0
11	1:3	2	30	60	800	0,81	5	0	0
12	1:9	2	30	60	200	0,81	1	86,77	85,31
13	1:3	0,5	60	60	800	0,81	1	84,24	84,66
14	1:9	0,5	60	60	200	0,81	5	76,7	76,71
15	1:3	2	60	60	200	3,12	1	0	0
16	1:9	2	60	60	800	3,12	5	65,22	97,23

**Figura 22**-Gráfico de pareto do rendimento etílico.

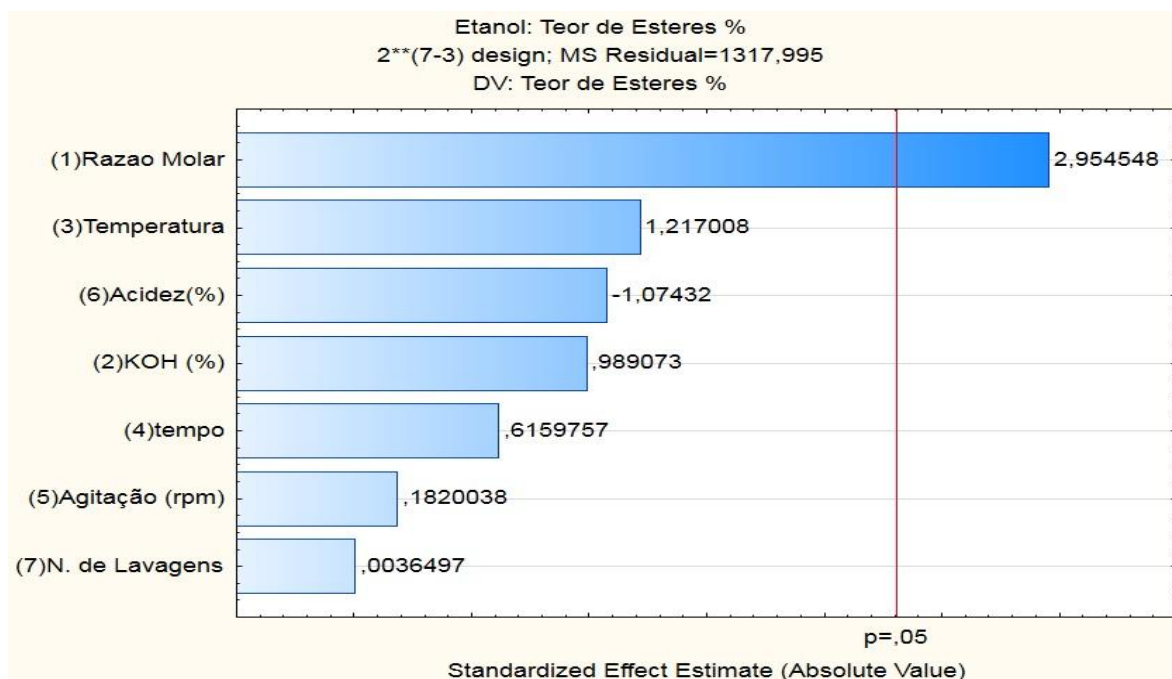


Figura 23-Gráfico de pareto do teor de éster etílico.

Observa-se na Figura 22 que a variável resposta “rendimento” identificou que a razão molar é significativa na síntese do biodiesel, e isso acontece de forma uniforme, quanto maior a razão molar, maior é o rendimento. Perto da linha de significância está a acidez mostrando que essa variável acidez age de forma inversa (valor negativo do coeficiente) assim, quanto menor a acidez, maior é o rendimento. Na Figura 23 a variável resposta “teor de éster” mostrou que a razão molar é significativa, agindo de forma proporcional na conversão de ésteres etílicos.

Analisando a rota etílica, as condições 3, 5, 7, 9, 11 e 15 tiveram propriedades de densidade e viscosidade de óleo. O baixo teor de éster foi percebido nas condições 1 e 10, fazendo com que estas também fossem eliminadas. Com todas as dezesseis condições das rotas metílica e etílica produzidas, percebeu-se que em alguns casos não houve a reação completa da síntese de biodiesel, o que era uma possibilidade esperada, pois o objetivo foi saber quais das sete variáveis independentes são importantes para a produção de biodiesel, assim, algumas condições iam ter variáveis que afetavam positivamente e outras não essa síntese.

Dentre as sete variáveis utilizadas para as determinadas condições, as que obtiveram relevância foram então a razão molar e o porcentual de KOH. Mesmo que algumas variáveis não tenham passado a linha de significância, sabe-se experimentalmente que para uma melhor conversão do biodiesel, a acidez é muito importante, óleos de baixa acidez são mais

adequados para a produção de biodiesel. Isso é corroborado quando se compara a condição 8 e 16, que tem condições iguais de razão molar e porcentual de KOH, e tanto na rota etílica e principalmente na rota metílica, provavelmente a diferença no teor de acidez alterou consideravelmente a eficiência da reação. Em ambos os casos, a condição 8 (de menor acidez) resultou em mais de 96,5% de ésteres convertidos, assim esses biodieseis se enquadram dentro da resolução 14, de 11.05.2012 da ANP, o que os tornam possíveis biodieseis comercializáveis.

Analisando individualmente a acidez, percebe-se que a utilização do óleo de baixa acidez é importante, pois óleos com alta acidez tendem a favorecer o deslocamento da reação para a saponificação ao invés da transesterificação, levando assim a formação de sabão, o que foi percebido em alguns casos como na condição 4 metílica e a condição 3 etílica (óleos de alta acidez). Ao adicionar a água de lavagem no biodiesel, o mesmo saponificou ao invés de separar as fases biodiesel/água. Logo, a utilização de óleos de baixa acidez para a síntese do biodiesel tende a ter um rendimento maior que ao utilizar óleos de alta acidez.

7. CONCLUSÕES

A *Jatropha* possui propriedades bastante interessantes para a produção de biodiesel como seu alto teor de óleo. Para esta produção por rotas etílica e metílica, foram selecionados dois óleos de pinhão-manso de diferentes níveis de qualidade, para que a variável acidez (alta e baixa) pudesse também ser avaliada neste delineamento experimental de *screening*. Assim a caracterização físico-química desses óleos foi essencial para sua qualificação e para a futura utilização na produção de biodiesel. Observando as análises químicas, percebe-se que de forma surpreendente, a resistência à oxidação foi muito maior no material de alta acidez. Como os materiais de baixa e alta acidez são de origem genética diferente, isto explica parcialmente esta diferença.

Para identificar as condições que produziram biodiesel, as análises de densidade, viscosidade e teor de éster tiveram significativa importância para indicar as condições em que efetivamente o biodiesel foi produzido. Em muitos casos com a viscosidade e a densidade já seriam suficientes para indicar a ocorrência ou não da síntese de biodiesel, no entanto a análise do teor de éster foi fundamental na confirmação e tornou mais segura esta tomada de decisão. Mostrando que apenas a análise de rendimento mássico muitas vezes, pode ser insuficiente para avaliar a formação ou não de biodiesel. A partir do uso de ferramentas estatísticas, foi possível realizar menor numero de experimentos no estudo de um grande numero de variáveis, consistindo de ferramenta útil (mas não única) para identificar quais as variáveis foram importantes para a produção do biodiesel.

Conclui-se, portanto, avaliando as variáveis resposta “rendimento” e “teor de éster”, que o porcentual de KOH e a razão molar são significativas para a rota metílica e somente a razão molar é importante na rota etílica. Mesmo o software mostrando somente duas das sete variáveis como importantes, percebeu-se experimentalmente que as outras variáveis também podem ter sua significância para a síntese do biodiesel, principalmente o nível de acidez do óleo empregado.

Avaliando os resultados obtidos experimentalmente e estatisticamente, este trabalho pôde identificar quais as variáveis podem afetar a síntese do biodiesel de pinhão-manso. Essas variáveis identificam o que é importante ou não para a produção do biodiesel. Para saber qual o valor real de cada variável que é ideal para a conversão dos ésteres, deve-se fazer uma otimização de todas as variáveis analisadas. Esta análise será feita em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, B. F. Q. B. S. A. F. B. B. G. L. S. M. J. R. M. Critical Analysis of Feedstock Availabilty and Compostion, and new Potential Resources for Biodiesel Production in Brazil. Brasília.2013.
- ALVES, Marco Antônio Baleeiro. Otimização da obtenção de biodiesel etílico de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2010.
- ARAÚJO, V. M. Extração de óleo de pinhão manso para produção de biocombustível. <<http://www.producaodebiodiesel.com.br/materias-primas/extracao-oleo-pinhao-manso-producao-biocombustivel-biomassa>>. Ultima atualização em: Janeiro, 2012. Visualizado em: Maio, 2014.
- ATKINS, P.; JONES, L. Princípios De Química - Questionando A Vida Moderna E O Meio Ambiente. 5ª. ed. Bookman, v. 1, 2011.
- BECKER, K.; MAKKAR, H. P. S. *Jatropha curcas* L.: A potential source for tomorrow's oil and biodiesel. Lipid Technology. v. 20, nº 5, May 2008, p. 104-108. 2008.
- BRAGA, Nathália da Silva. Avaliação fisiológica de sementes de pinhão manso. 2010. 57p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.
- BRANDÃO, K. S. R. et al. Aplicação do Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta na Otimização da Produção do Biodiesel Metílico de Mamona. Embrapa Algodão, São Luiz-MA, 07 fev. 2007. 6.
- DIAS, L.A.S. Cultivo de Pinhão Manso (*Jatropha Curcas* L.) para produção de óleo combustível. Editora UFV. Viçosa, MG. 2007.
- EMISSÃO de Gases Poluentes e Biodiesel. BiodieselBR, 2014. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes.htm>>. Acesso em: 10 set. 2014.
- EPE. Balanço Energético Nacional 2013-Ano base 2012. Relatório Síntese. Rio de Janeiro, 2013.
- FALOPPA, D.; MARQUES, I. Anuário Brasileiro do Biodiesel. 2ª. ed. Letra Boreal, 2008.
- FREIRE, E. D. A.; LIMA, V. L. A. O cultivo de pinhão-manso (*jatropha curcas* L.) para a produção de biodiesel. Grupo Cultivar, 2011. Disponível em: <www.grupocultivar.com.br/site/content/artigos.php?id=933>. Acesso em: 27 jul. 2014.

FREIRE, L. M. S. et al. Thermal Investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L J. Therm. Anal. Calorim. 2009. 1029-1033 p.

GAZZONI, D. L. Análise Econômica das Políticas Globais de Suporte aos Biocombustíveis. 2009.

GOES, T.; Marra, R. Biocombustíveis – Uma alternativa para o mundo, uma oportunidade para o Brasil. 2008.

JÚNIOR, I. S. D. O. et al. Pinhão-Manso(*Jatropha curcas* L.). IPA-Recife. 2009.

KNOTHE, Gerhard. L *et al.* Manual do Biodiesel. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2007.

KUCEK, K. T. et al. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade Econômica e sócio ambiental para o Brasil 2003.

LEMÕES, J. S. et al. Teor de óleo, perfil graxo e índice de iodo de genótipos de pinhão. Simpósio Estadual de Agroenergia- IV Reunião Técnica de Agroenergia, Porto Alegre-RS, 06 novembro 2012. 5.

SANTOS, A. L. F. D. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis. EPE. Rio de Janeiro, p. 49. 2013. (48).

SECOM. Biocombustíveis no Brasil: um modelo sustentável. Secretaria de comunicação social da presidência da república. Paraná, Novembro 2008.

SILVEIRA, D. A. Produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e etanol em reator supercrítico, UFSC, 2012.

SIMÕES, J. A. F. Biocombustíveis: a experiência brasileira e o desafio da consolidação do mercado internacional. MRE. 2007.

SOUZA, C. A. D. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. Scielo *Procedings*, Minas Gerais, 2014. 10.

SOUZA, L. D. et al. Avaliação das Propriedades Físico-químicas do óleo e do biodiesel de pinhão-manso(*jatropha curcas* L). Associação Norte-Nordestina de Química, 2009. 10.

TAPANES, N. D. L. C. O. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE. Rio de janeiro. 2008.

ZAGONEL, G. F. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS. Curitiba. 2000.

ANEXOS

Disponibilizado pela Embrapa Agroenergia

	MET Determinação do Teor de Éster em Biodiesel			Página 1 de 5
	Código MET-SGL-017	Revisão 00	Segurança	Data emissão

ANEXO I- DETERMINAÇÃO DE TEOR DE ÉSTER EM BIODIESEL

1. OBJETIVO

Estabelecer a metodologia para a determinação do teor de éster em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) em amostras de biodiesel por cromatografia gasosa.

2. PRINCÍPIO E LIMITAÇÕES DO MÉTODO

Determinação do percentual de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes em amostras por cromatografia gasosa com calibração interna (nonadecanoato de metila).

Este método permite verificar que o teor de éster do FAME é superior a 90% (m/m) e é apropriado para FAME em cadeias carbônicas entre C6 e C24.

2.1. PRECISÃO:

2.1.1 Repetibilidade (r)

A diferença absoluta entre dois resultados individuais independentes, obtidos pelo mesmo método, com material de ensaio idêntico, no mesmo laboratório pelo mesmo operador usando o mesmo equipamento dentro de um curto intervalo de tempo, não deve ser superior mais de uma vez em cada 20 determinações aos valores mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros para repetibilidade.

Teor de éster	1,01 % (m/m)
Para o éster metílico do ácido linolênico	$r = 0,0283 + 0,0175 \cdot X$
X sendo o valor médio dos dois resultados em questão r em % (m/m)	

2.1.2. Reprodutibilidade (R)

A diferença absoluta entre dois resultados individuais independentes, obtidos pelo mesmo método, com material de ensaio idêntico, em diferentes laboratórios, por operadores diferentes, utilizando diferentes equipamentos, não deve ser superior mais de uma vez em cada 20 determinações aos valores mostrados na Tabela 2.

	MET Determinação do Teor de Éster em Biodiesel			Página 1 de 5
	Código MET-SGL-017	Revisão 00	Segurança	Data emissão

Elaboração Patricia P.K. Gonçalves Costa	Data 17/12/2013	Assinatura
Verificação José Antônio de Aquino Ribeiro	Data 12/2014	Assinatura
Revisão Itânia Pinheiro Soares	Data 12/2014	Assinatura
Aprovação Angélica de Paula Galvão Gomes	Data	Assinatura

Tabela 2: Parâmetros para reprodutibilidade.

Teor de éster	4,16 % (m/m)
Para o éster metílico do ácido linolênico	$R = 0,3872 + 0,0285 \cdot X$
X sendo o valor médio dos dois resultados em questão R em % (m/m)	

3. REFERÊNCIAS

3.1. COMPLEMENTARES

EN 14103:2011 – Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linoleic acid methyl ester contents.

Resolução ANP nº 14, de 11.05.2013 – Especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo território nacional.

3.2. CRUZADAS

POP-NGQ-001 – Elaboração e Controle de Documentos.

4. DEFINIÇÕES, SIGLAS E ABREVIATURAS

FAME: Fatty Acid Methyl Esters (ésteres metílicos de ácidos graxos)

5. MATERIAIS E REAGENTES, EQUIPAMENTOS E PREPARO DA AMOSTRA

5.1. MATERIAIS E REAGENTES

Utilizar apenas reagentes de grau analítico reconhecido, salvo indicação contrária;

- Tolueno – grau analítico;

	MET Determinação do Teor de Éster em Biodiesel			Página 1 de 5
	Código MET-SGL-017	Revisão 00	Segurança	Data emissão

- Nonadecanoato de metila, com no mínimo 99,5% de pureza;
- Solução de nonadecanoato de metila – 10 mg/mL: pesar 500 mg de nonadecanoato de metila, colocar em um balão volumétrico de 50 mL e completar com tolueno.

5.2. EQUIPAMENTOS E UTENSÍLIOS

- Frascos com tampa de rosca com septo para PTFE – capacidade 10 mL;
- Balão volumétrico;
- Pipeta – capacidade 5 ml e 0,02 ml de precisão;
- Cromatógrafo a gás.

5.3 SEGURANÇA

Devem ser utilizadas luvas cirúrgicas ao manusear as amostras.

5.4. PREPARO DA AMOSTRA

Pesar aproximadamente 100 mg da amostra em um frasco de 10 mL e aproximadamente 100 mg do nonadecanoato de metila e diluir em 10 mL de tolueno. Preparar em duplicata.

6. CONTEÚDO

6.1. PREPARAÇÃO E VERIFICAÇÃO DA APARELHAGEM

Preparar o aparelho para operação de acordo com as instruções do fabricante para calibração, assim como a verificação e a operação do cromatógrafo a gás, conforme IU-SGL-055.

6.2. PROCEDIMENTO

As condições cromatográficas (quantidade a ser injetada, temperatura de forno, pressão do gás de arraste e fluxo *split*) devem ser ajustadas de modo a visualizar corretamente os picos de ésteres metílicos de ácido lignocérico (C24:0) e ácido nervônico (C24:1), conforme descrito abaixo.

Condições de análise:

- a) Coluna capilar revestida com uma fase estacionária de polietileno glicol:

Carbowax 20M, DB Wax com comprimento x diâmetro interno x espessura do filme:

30 m x 0,252 mm x 0,25 µm

- b) Fluxo variável injetor Split rate

	MET Determinação do Teor de Éster em Biodiesel			Página 1 de 5
	Código MET-SGL-017	Revisão 00	Segurança	Data emissão

- Fluxo: 20 mL/min a 100 mL/min (iniciar com 25 mL/min)

- Temperatura: 250 °C

c) Gás de arraste: hélio

- Pressão: 30 kPa a 100 kPa (colocar em 83 KPa)

- Fluxo: 1 mL/min a 2mL/min (dependendo das características da coluna utilizada).

Colocar 1,37 mL/min.

d) Detector de ionização de chama – FID

- Temperatura: 250°C
- Hidrogênio: 30 mL/min
- Ar sintético: 300 mL/min
- Makeup – 30 mL/min

e) Forno

- Temperatura: 60°C por 2 minutos, programar 10°C/min até 200°C, programar 5°C/min até 240°C, manter a temperatura final por 7 minutos.

f) Output: no máximo 5.

Programar as condições da corrida, branco, padrões e amostras.

A integração deve ser realizada a partir do pico de hexanoato de metila (C6:0) até a do éster metílico do ácido nervônico (C24:1), levando todos os picos em consideração, inclusive os menores.

7. CONTROLE DA QUALIDADE

O controle da qualidade deverá ser feito nos testes de verificação e calibração do equipamento, nos injetores, forno, fluxo de fluido vetor, detectabilidade e sensibilidade do detector, de acordo com as instruções do fabricante e teste de verificação da calibração de forma geral (quantificação da curva padrão, identificação por tempo de retenção e acréscimo de padrão).

	MET Determinação do Teor de Éster em Biodiesel			Página 1 de 5
	Código MET-SGL-017	Revisão 00	Segurança	Data emissão

8. RESULTADOS

O teor de éster (C) é calculado utilizando a seguinte fórmula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100\%$$

Onde:

$\sum A$ = soma das áreas dos picos

A_{EI} = área do pico do nonadecanoato de metila

W_{EI} = massa, em miligramas, do nonadecanoato de metila usado como padrão interno

W = massa, em miligramas, da amostra

OBS: se duas determinações for maior do que 100%, descartar os resultados e verificar as condições experimentais, bem como a pureza do padrão interno.

Determinação do éster metílico do ácido linolênico

O teor do éster metílico do ácido linoleico (L) é calculado pela seguinte fórmula:

$$L = \frac{A_L}{A_{EI}} \times \frac{W_{EI}}{W} \times 100\%$$

Onde:

A_L = área do pico correspondente ao éster metílico do ácido linolênico

A_{EI} = área do pico correspondente ao nonadecanoato de metila

W_{EI} = massa, em miligramas, do nonadecanoato de metila usado como padrão interno

W = massa, em miligramas, da amostra

9. CONTROLE DE REVISÕES

Revisão	Natureza das alterações
00	Emissão Inicial

10. ANEXOS

Não se aplica.