

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS A PARTIR
DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROFA CURCAS L.)
POR TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO
SIMULTÂNEAS**

AROLDO SALVIATO

**Dissertação de Mestrado submetida
à Universidade Estadual de Maringá,
como parte integrante dos requisitos
para a obtenção do Grau de Mestre
em Bioenergia, área de concentração
Biocombustíveis.**

Maringá, abril de 2012



Universidade Estadual de Maringá

Programa de Pós-Graduação em Bioenergia

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

**OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS A PARTIR
DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROFA CURCAS L.)
POR TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO
SIMULTÂNEAS**

Aroldo Salviato

Físico, UEL, 1998

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá,
como parte integrante dos requisitos
para a obtenção do Grau de Mestre em
Bioenergia, área de concentração
Biocombustíveis.

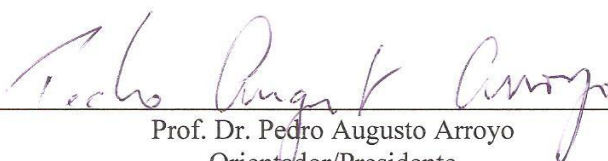
Maringá - Pr - Brasil

Abril de 2012

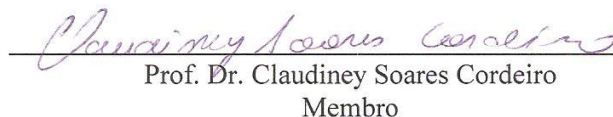
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Aroldo Salviato** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 25 de abril de 2012.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador/Presidente


Prof.^a Dr.^a Camila da Silva
Membro


Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S267o Saviato, Aroldo
Obtenção de monoésteres graxos a partir do óleo de pinhão manso (*Jatrofa curcas* L.) transesterificação e esterificação simultâneas/ Aroldo Salviato. - Maringá, 2012.
61 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Bioenergia, 2012.

1. Biodiesel. 2. Óleos vegetais. 3. Transesterificação e esterificação. 4. Reações simultaneas. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em Bioenergia. IV. Título.

CDD 22. ED.665.35

JLM-001047

*À MINHA ESPOSA ANDRÉIA,
E AOS NOSSOS FILHOS
BEATRIZ, HEITOR, BERNARDO,
MARINA E THALES.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, criador das coisas visíveis e invisíveis, que nos dá o dom da vida e a graça de chamá-lo de Pai.

Agradeço de forma especial ao Professor Pedro Augusto Arroyo pela oportunidade, apoio e confiança no desenvolvimento deste trabalho, cujo reflexo perdurará ao longo de minha vida.

Aos professores do Mestrado em Bioenergia pelo apoio e incentivo.

Aos colegas do laboratório de catálise heterogênea e biodiesel “LCHBio” que sempre me ajudaram e me auxiliaram nesta pesquisa, de forma especial ao Jorge Burak, Tatiane Rodrigues, Elias Trevisan e a todos os “meninos” do laboratório, pela amizade e alegria neste tempo de convivência.

Gostaria de agradecer também a todo o pessoal do Departamento de Engenharia Química pelos diversos auxílios e informações.

À minha esposa Andréia, minha “Flor”, que primeiro me incentivou nesta mudança de caminho em minha vida profissional, pelo amor, pela dedicação e abnegação neste período de ausência.

Aos nossos filhos, Beatriz, Heitor, Bernardo, Marina e Thales, motivo de todo empenho e dedicação, pois sem eles, nada teria sentido.

Aos meus pais, Dionísio e Santa, pelo amor, por minha formação, pelas orações, incentivo e ajudas imensuráveis.

Ao meu irmão Adriano sempre presente com sua ajuda silenciosa e carinhosa na condução de diversos trabalhos.

Às minhas irmãs Elaine e Adriana pela doação e pela sincera torcida.

Aos meus sogros, Paulo e Neuci, pela paciência e pelo apoio neste período tão importante para minha família.

OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (*JATROFA CURCAS L.*) POR TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

Autor: Aroldo Salviato

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco C-67, Sala 02; CEP 87020-900 – Maringá-Pr-Brasil, defendida em 25 de abril de 2012, p.61.

RESUMO

A preocupação com o ambiente no qual vivemos, nos últimos anos, tem trazido à luz da comunidade científica o debate sobre aquecimento global, mudanças climáticas, escassez dos combustíveis e até mesmo sobre competição entre culturas que são destinadas à alimentação humana e o seu aproveitamento como fonte de energia. Mediante todos estes aspectos, esta pesquisa teve por objetivo trabalhar com uma planta que se enquadra de maneira positiva em todos os aspectos acima citados, a *Jatropha curcas* L., comumente conhecida no Brasil como pinhão manso, cujo óleo apresenta em sua composição ácidos graxos com a predominância dos ácidos oléico e linoléico. Considerando que o processo de transesterificação não é indicado para matérias-primas que apresentam valores de acidez superiores a 0,5 mg de KOH/g de óleo, optou-se por utilizar o processo de reação simultânea de transesterificação e esterificação. No entanto, este método de reações simultâneas é relativamente novo e relatos sobre a sua utilização para a produção de biodiesel ainda é incipiente na literatura. Assim, o óleo de pinhão manso foi extraído por prensa mecânica, o qual apresentou uma acidez de 12,58 mg de KOH/g de óleo. Os alcoóis utilizados nas reações foram o metanol e o etanol e como catalisador utilizou-se ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Verificou-se que a maior contribuição para a acidez elevada do óleo de pinhão manso está nas cascas. A extração por solvente proporcionou um rendimento de 65% em óleo contra 26% obtido com a extração mecânica dos grãos em prensas pré-aquecidas. As reações simultâneas foram realizadas em única etapa e ocorreram em sistema batelada. Para as reações simultâneas de transesterificação e

esterificação a utilização de temperatura de 100 °C, com etanol anidro e 1% de ácido sulfúrico como catalisador levou à obtenção de rendimentos em ésteres de 85%, resultados superiores aos obtidos com a utilização de metanol e ácido clorídrico. Além disso, a razão molar álcool:óleo, de 20:1, foi considerada ótima para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação. Também, foi verificado que a presença de água é um parâmetro que influencia de forma significativa, pois há uma diminuição no rendimento em ésteres (60%) com a utilização de etanol 95% m/m, em relação à utilização de álcool 99,5% m/m (anidro). A avaliação da influência da velocidade de agitação indicou que a limitação à transferência de massa é mínima acima de 400 rpm. Os resultados mostraram, ainda, que a pressão exerce papel significativo para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação. Com pressões superiores a 300 psi não se observa variação significativa no rendimento em ésteres, quando comparado ao valor de 85% obtido com o uso de apenas 40 psi de pressão no reator (pressão autógena).

Palavras-chave: Transesterificação, esterificação, óleo de pinhão manso, ésteres etílicos.

OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (*JATROFA CURCAS L.*) POR TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS

Author: Aroldo Salviato

Supervisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Master Thesis; Bioenergy Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in April, 25th 2012, p.61.

ABSTRACT

Over the last few years the preoccupation with the environment where we live, in the light of the scientific community, has raised a debate on global warming, climate changes, shortage of fuel and even discussions about the competition between the crops which are aimed at human food and their utilization as a source of energy. Taking into account all these factors, this work aimed at working with a plant which fits positively in all above aspects: *Jatropha curcas L.*, commonly known in Brazil as Physic nut, whose oil features in its composition in fatty acid the predominance of oleic and linoleic acid. As acid catalyst esterification can be a process to obtain esters from raw materials with acidity above the levels indicated to transesterification, such process was used in this present work. Therefore, this is a relatively new method and reports on its utilization for the production of biodiesel are still scarce in the published literature. Thus, the physic nut oil was extracted by mechanical press; it presented acidity 12.58% (mg KOH/g). It was used ethanol due to its utilization in Brazil, its renewable and environmentally beneficial nature besides its low toxicity. Sulfuric and hydrochloric acid were used as catalyst. It was found that the great concentration of the oil acidity of the *jatropha curcas* is in its peel. The solvent extraction provided yield of 65% in oil against 26% obtained by mechanical extraction of the grains in pre-heated press. The acid esterification, in single step, occurred in closed reactor in batch system. The temperature of 100 °C has shown to be the most suitable and it presented the double of the esters yields if compared to the hydrochloric acid. The amount of 1% of sulfuric acid has provided the highest yields in ethyl esters.

Furthermore, ethanol utilization as an esterification agent led to superior yields than methanol utilization. The molar ratio of alcohol: oil (20:1) was considered the most appropriate to the esterification reaction. It was found that to molar ratios superior to that, the yield in ester presented a significant drop. It was also found that water is a decisive parameter to the esterification since it influences negatively the yields. This was stressed by using ethanol 95% m/m. The transfer is minimal above 400 rpm. The outcomes also showed that the pressure is critical to the esterification reaction. At pressures superior to 300 psi there is no gain in yield if compared to the 85% in esters obtained by using a pressure of 40 psi in the reactor.

Keywords: Transesterification, Esterification; *Jatropha curcas* L. oil; Ethyl esters.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	
E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
II. 1 - BIODIESEL	05
II. 2 - MARCO REGULATÓRIO.....	06
II. 3 - MATÉRIAS PRIMAS NACIONAIS	08
II. 3. 1 - Pinhão manso.....	11
II. 4 - SISTEMAS DE PRODUÇÃO	12
II. 4. 1 - Processo de transesterificação	12
II. 4. 2 - Outros processos de produção	13
II. 4. 3 - Pré-esterificação	14
II. 4. 4 - Processo de esterificação	15
II. 5 - PARÂMETROS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	16
II. 5. 1 - Catalisador	16
II. 5. 2 - Tipo de álcool	17
II. 5. 3 - Água.....	18
II. 5. 4 - Temperatura.....	18
II. 5. 5 - Razão molar álcool:óleo	19
II. 5. 6 - Agitação.....	19
CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS	20
III. 1 - EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO GRÃO DE PINHÃO MANSO COM SOLVENTE.....	20
III. 2 - EXTRAÇÃO MECÂNICA DO ÓLEO DO GRÃO DE PINHÃO MANSO	21
III. 3 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	21
III. 4 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	22
III. 4.1 - Determinação do Índice de Acidez	22
III. 4. 2 - Determinação do Teor de Umidade.....	24
III. 4. 3 - Reologia.....	24
III. 4.4 - Densidade	25
III. 4. 5 - Composição em Ácidos Graxos	25

III. 4. 6 - Determinação da Massa Molar do Óleo	25
III. 5 - REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....	26
III. 6 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO	28
III. 6. 1- Temperatura.....	28
III. 6. 2 - Tipo de álcool.....	29
III. 6. 3 - Agitação.....	29
III. 6. 4 - Razão molar álcool:óleo.....	29
III. 6. 5 - Tipo e quantidade de catalisador	29
III. 6. 6 - Pressão no reator	30
III. 6. 7 - Análises dos produtos da reação	30
III. 6. 8 - Quantificação dos produtos	32
CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
IV. 1 - EXTRAÇÃO DO ÓLEO	35
IV. 1. 1 - Extração via soxhlet.....	35
IV. 1. 2 - Extração mecânica em prensa de pequeno porte.....	35
IV. 1. 3 - Extrações com grãos pré-aquecidos	36
IV. 1. 4 - Extrações em prensa pré-aquecida	37
IV. 2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO	38
IV. 2. 1 - Avaliação da acidez em relação à temperatura de pré-aquecimento.....	39
IV. 2. 2 - Teor de umidade.....	40
IV. 2. 3 - Reologia	40
IV. 2. 4 - Determinação da composição dos ácidos graxos e massa molar do óleo.....	41
IV. 3 - REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....	41
IV. 3. 1 - Influência da temperatura.....	41
IV. 3. 2 - Influência do álcool.....	43
IV. 3. 3 - Influência do teor de água no etanol	45
IV. 3. 4 - Influência da agitação	46
IV. 3. 5 - Influência da razão molar álcool:óleo	47

IV. 3. 6 - Influência da quantidade de catalisador	48
IV. 3.7 - Influência da pressão	51
CAPÍTULO V. CONCLUSÕES.....	53
CAPÍTULO VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil	09
Figura 2 - Distribuição das Principais Culturas oleaginosas por Região no Brasil.....	10
Figura 3 - Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.....	17
Figura 4 - Conversão com a retirada da água da esterificação	18
Figura 5 - Prensa Ercitec MPE-40/3 CV PI	22
Figura 6 - Reator Parr mod. 4654 utilizado nas reações simultâneas.....	26
Figura 7 - Alíquotas da mistura reacional retiradas do reator Parr.....	27
Figura 8 - Sistema para as reações silmultâneas de transesterificação e esterificação realizadas em balão de vidro	28
Figura 9 - Cromatograma típico da amostra padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos	31
Figura 10 - Rendimento em óleo para cada parte do grão de pinhão manso	35
Figura 11 - Rendimento em óleo em função da temperatura de pré-aquecimento dos grãos de pinhão manso	36
Figura 12 - Comparação entre os rendimentos em óleo em função da temperatura de pré-aquecimento do grão de pinhão manso e do aquecimento da prensa.....	37
Figura 13 - Índice de acidez dos componentes do grão de pinhão manso	38
Figura 14 - Variação do índice de acidez do óleo em função da temperatura de pré-aquecimento do grão de pinhão manso	39
Figura 15 - Variação da viscosidade em função da temperatura de análise do óleo	40
Figura 16 - Composição em ácidos graxos do óleo de pinhão manso bruto	41
Figura 17 - Influência da temperatura de reação sobre o rendimento em ésteres etílicos.....	42
Figura 18 - Influência da combinação entre catalisador ácido e alcoóis no rendimento em ésteres	43
Figura 19 - Rendimento em ésteres em função do álcool	44
Figura 20 - Variação da pressão autógena do reator	45
Figura 21 - Rendimento em ésteres para etanol com diferentes teores de água.....	45
Figura 22 - Rendimento em ésteres em função da velocidade de agitação	46
Figura 23 - Rendimento médio em ésteres em função da velocidade de agitação	47
Figura 24 - Comparação dos rendimentos médios em ésteres em função do tipo	

de catalisador e da razão molar óleo:álcool (Rm)	48
Figura 25 - Rendimentos em ésters etílicos em função da quantidade de catalisador H ₂ SO ₄	49
Figura 26 - Resíduo encontrado após a esterificação com 2% de catalisador	50
Figura 27 - Rendimentos médios alcançados em função da quantidade de catalisador	50
Figura 28 - Rendimento em ésteres etílicos em função da pressão do reator	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Número de cetano, poder calorífico superior e massa molar dos principais ácidos graxos	07
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos (%) para o óleo de pinhão manso	12
Tabela 3 - Tempo de reação dos ésteres metílicos contidos na análise cromatográfica da amostra padrão	31

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Viscosidade do biodiesel de diferentes óleos ou gorduras	06
Quadro 2 - Matérias primas para a obtenção do biodiesel	08
Quadro 3 - Produtividade e rendimento em óleo de algumas matérias-primas vegetais utilizadas para produção de biodiesel	11
Quadro 4 - Reação global para a transesterificação de um triacilglicerídeo	13
Quadro 5 - Reação de saponificação	13
Quadro 6 - Reação de esterificação.....	16

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O Brasil já é referência mundial na produção de biocombustíveis, possuindo uma das maiores matrizes energéticas sustentáveis e limpas do planeta. Os biocombustíveis são considerados, em parte, uma solução para as questões de desenvolvimento sustentável, segurança energética e para a redução das emissões de gases de efeito estufa (PARAWIRA, 2010).

Especificamente o biodiesel é considerado um combustível renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais, gorduras animais e gorduras residuais, com propriedades semelhantes ao diesel. Com isso, torna-se uma alternativa interessante ao diesel fóssil (KNOTHE *et al.*, 2006). Assim, o biodiesel tem atraído muita atenção por ser um combustível considerado ambientalmente benéfico, devido a sua boa biodegradabilidade, o seu caráter não tóxico e o seu perfil de baixas emissões (CHO *et al.*, 2011).

A produção convencional de biodiesel comercial é baseada na utilização de culturas energéticas comestíveis como a soja, a canola, o óleo de palma e o de coco (LIM *et al.*, 2010). Na Europa utiliza-se o óleo de colza, que não é comestível. Por outro lado, no Brasil aproximadamente 80% da matéria-prima para a produção do biodiesel é a soja, cultura esta amplamente difundida, com uma cadeia de produção bem estabelecida. Porém, em um país de dimensões continentais e com as especificidades regionais, como é o caso Brasil, não se pode depender apenas de uma única fonte de matéria prima para a produção do biodiesel (BLOCH *et al.*, 2008).

Segundo Ching *et al.* (2011), Knothe *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (2003), o alto custo do biodiesel, em virtude da utilização de óleos refinados, com baixo teor de ácidos

graxos livres, é a principal desvantagem para a comercialização deste produto, pois o custo da matéria prima representa algo em torno de 85% do custo total de produção. Entretanto, como afirma Gerpen (2005), apesar do biodiesel não substituir inteiramente o uso do diesel de petróleo, proporciona algumas razões para o incentivo ao seu uso: fornece um mercado para o excesso na produção de óleos vegetais e gorduras animais; diminui, apesar de não eliminar, a dependência do país da importação do diesel; é renovável e sua contribuição para o aquecimento global é menor quando comparado ao diesel de petróleo; leva a reduções na emissão de monóxidos de carbono e hidrocarbonetos não queimados. Além disso, quando adicionado em quantidades de 1% a 2% pode converter o diesel de baixo teor de enxofre, que tem uma baixa lubricidade, em um combustível de melhor qualidade.

Infelizmente, a maioria dos testes tem mostrado um ligeiro aumento na emissão de óxidos de nitrogênio, quando da queima do biodiesel. No entanto, um estudo da USEPA (2002), mostra que um acréscimo de até 20% de biodiesel ao diesel, não acarreta um aumento significativo nas emissões de NO_x.

Dabdoub *et al.* (2009) destacaram dois fatores operacionais que são indispensáveis para que a produção do biodiesel seja economicamente viável: eficiência energética e o uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas. Portanto, diversificar as fontes de óleos vegetais traz consigo uma série de vantagens, tais como o aproveitamento de culturas regionais, o desenvolvimento das indústrias locais, a redução de gastos logísticos e o aproveitamento da mão de obra, dentre outras.

Um dos pontos de destaque na atualidade, na área dos biocombustíveis, é o interesse pelo uso de recursos naturais baseados na não competição com alimentos. Segundo Goldemberg (2009), a produção de biodiesel pode fazer sentido somente se utilizadas sementes não comestíveis (por ambos, humanos e animais) como matéria-prima.

Neste contexto, o grão de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) apresenta uma série de características que a potencializa para a produção de biodiesel. O pinhão manso é uma das plantas que fornece um óleo não comestível, tem uma alta produção de óleo por hectare de área e pode ser produzido em vários tipos de terrenos, conforme relatado por Tiwari *et al.* (2007).

Segundo Peixoto (1973), outro fator positivo que destaca o pinhão manso para a produção de biodiesel é que, devido ao fato da cultura não competir com as culturas alimentícias, esta pode ser cultivada em associação com outros vegetais.

O óleo de pinhão manso contém aproximadamente 14% de ácidos graxos livres, valor este muito acima do limite de 0,5% de ácidos graxos livres, indicado para a reação de transesterificação com o uso do catalisador alcalino. Assim, surge naturalmente a necessidade da utilização de rotas tecnológicas alternativas ao método clássico, para a utilização das matérias primas com alta acidez, tal como o óleo de pinhão manso.

Neste contexto, a esterificação de ácidos carboxílicos com alcoóis representa uma categoria bem conhecida de reações homogêneas de considerável interesse industrial. Atualmente, a esterificação de ácidos graxos com álcool é um método convencional e útil para reduzir o teor de ácidos graxos livres presentes em muitos óleos (LU *et al.*, 2009). Comercialmente os catalisadores mais usados na reação de esterificação são o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o ácido sulfônico, entre outros.

A esterificação dos óleos vegetais com índice de acidez elevado, tais como: resíduos de frituras e até óleos de baixa qualidade, têm recebido grande estímulo à pesquisa e a produção, pois podem ser utilizados para a produção de biodiesel (CHONGKLONG *et al.*, 2009).

Portanto, o objetivo desta dissertação foi avaliar a utilização do óleo de pinhão manso *in natura*, sem nenhum tipo de pré-tratamento, para a síntese de ésteres etílicos, visando à produção de biodiesel pelo processo de reações simultâneas de transesterificação e esterificação ácida, como rota tecnológica alternativa.

Os objetivos específicos foram:

- extração do óleo dos grãos de pinhão manso, utilizando-se prensa mecânica e extrator soxhlet, e a caracterização do óleo obtido.
- avaliação dos parâmetros da reação: tempo, velocidade de agitação, tipo e quantidade de catalisador, razão molar álcool:óleo, tipo de álcool e pressão no reator.
- determinação das condições ótimas para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo bruto de pinhão manso.

O Capítulo II é dedicado à fundamentação teórica e à revisão bibliográfica, destacando-se fatos históricos do biodiesel, as matérias-primas utilizáveis em sua produção, alguns processos de produção, além de parâmetros envolvidos nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação.

O Capítulo III é destinado a descrever os materiais e métodos utilizados na extração do óleo de pinhão manso e os materiais e métodos especificamente usados nas reações.

No capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

O Capítulo V, em face dos resultados obtidos, traz as principais conclusões pertinentes ao trabalho realizado.

As referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação são apresentadas no Capítulo VI.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 - BIODIESEL

O biodiesel produzido a partir de recursos naturais é uma das alternativas para suprir a demanda de energia, principalmente, para o setor de transportes pesados no mundo (CHEN *et al.*, 2010). Geralmente, o biodiesel é descrito como um éster metílico ou etílico de ácido graxo produzido a partir de recursos biológicos renováveis, tais como óleos vegetais comestíveis e não comestíveis, gorduras residuais recicladas de óleo vegetal ou animal (DERMIBAS, 2000, KINNEY e CLEMENT, 2005). Entretanto, também são utilizados outros tipos de álcool, ainda que em menor escala, para a produção de ésteres (KNOTHE *et al.*, 2006).

O uso de óleos vegetais em motores de ignição por compressão data do século XIX, com Rudolf Diesel utilizando óleo de amendoim. Porém, o depósito da primeira patente visando a transformação de óleos vegetais em ésteres metílicos de ácidos graxos, data de 31 de agosto de 1937 e foi realizada pelo pesquisador belga Charles George Chavanne que propiciou o funcionamento do primeiro ônibus movido “a biodiesel”, cujo nome apareceu apenas em 1988 em artigo publicado por Wang (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

Pelo fato do biodiesel ser mais caro que o combustível de petróleo e aliado à viscosidade, que é naturalmente maior nos óleos vegetais, esses não foram aceitos como fonte de combustível para o motor de ciclo diesel.

O controle da viscosidade visa a garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubrificação do motor. De forma geral, o biodiesel possui viscosidade próxima à do diesel mineral que, para temperatura de 40 °C apresenta uma viscosidade de 1,6 a 6,0 cSt. O Quadro 1 apresenta os valores de viscosidade para o biodiesel obtido de diferentes fontes.

Quadro 1-Viscosidade do biodiesel de diferentes óleos ou gorduras.

Óleo ou gordura	Éster	Viscosidade a 40 °C (cSt)
Coco	Etílico	3,08
Milho	Metílico	4,52
Palma	Etílico	4,50 (37,8 °C)
Canola	Metílico	4,96
	Etílico	6,02
Açafrão	Etílico	4,31
Girassol	Metílico	4,39
Soja	Metílico	4,27
	Etílico	4,4
Sebo	Metílico	4,11
	Etílico	5,2
Graxa	Etílico	6,2

Fonte: Knothe *et al.* (2006)

Por outro lado, segundo Chen *et al.* (2010), o biodiesel apresenta qualidades superiores em termos de teor de enxofre, praticamente eliminando sua emissão, maior número de cetano, melhor ponto de ignição, libera aproximadamente 70% menos de CO₂, além de possuir conteúdo aromático e biodegradabilidade.

II. 2 - MARCO REGULATÓRIO

Por meio da Resolução 42, de 24/11/2004, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabeleceu as especificações para o biodiesel puro no Brasil. O biodiesel é definido como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005).

Entre os parâmetros acompanhados estão o ponto de fulgor, a viscosidade cinemática e o número de cetano. No caso do biodiesel, o ponto de fulgor medido a vaso fechado é superior a 120 °C, quando completamente isento de álcool. Com isso o biodiesel pode ser transportado, manuseado e armazenado sem oferecer maiores riscos.

A viscosidade, que é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, constitui outra propriedade intrínseca dos óleos vegetais. Influencia consideravelmente no mecanismo de atomização do jato de combustível (CHEN *et al.*, 2010), fato este que torna a viscosidade um dos principais motivos para a não utilização do óleo vegetal como combustível, visto que esta característica afeta diretamente ao funcionamento do sistema de injeção, refletindo na qualidade do processo de combustão. Entre outros aspectos para a não utilização do óleo vegetal diretamente como combustível encontram-se a ação da glicerina nos motores projetados para queimar óleo diesel, a diluição do óleo lubrificante, a dificuldade de partida a frio, a queima irregular, a eficiência térmica reduzida e a liberação de dioxinas e de acroleína para a atmosfera.

Na Tabela 1 são apresentados os ácidos graxos mais importantes, seus números de cetano e seu poder calorífico superior.

Tabela 1 - Números de cetano, poder calorífico superior e massa molar dos principais ácidos graxos.

Ácido Graxo	Massa Molar (g/gmol)	Número de Cetano	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
Caprílico (C 8:0)	144,213		
Éster metílico	158,240	33,6	34,72
Cáprico (C 10:0)	172,268	47,6	35,29
Éster metílico	186,295	47,2	36,50
Láurico (C 12:0)	200,322		36,83
Éster metílico	214,349	61,4	37,87
Mirístico (C 14:0)	228,376		38,00
Éster metílico	242,403	66,2	38,91
Palmítico (C 16:0)	256,430		38,91
Éster metílico	270,457	74,5	39,45
Palmitoléico (C 16:1)	254,412		
Éster metílico	268,439	51,0	39,29
Estearico (C 18:0)	284,484	61,7	39,65
Éster metílico	298,511	86,9	40,07
Oléico (C 18:1)	282,468	46,1	39,36
Éster metílico	296,495	55	39,07
Ricinoléico (C 18:1OH)	298,461		
Éster metílico		43,4	38,95
Linoléico (C 18:2)	280,452	31,4	
Éster metílico	294,479	42,2	39,7
Linolênico (C 18:3)	278,436	22,7	
Éster metílico	292,463	26,7	39,34

Fonte: Peres *et al.* (2007).

Um dos parâmetros mais importantes para a utilização dos ésteres metílicos ou etílicos para a produção de biodiesel é o seu número de cetano, que é o indicador da

combustão. Esta característica influencia na rápida combustão após a injeção em motores diesel, pois, quanto mais alto o valor do número de cetano, maior será a qualidade da ignição do motor (CHEN *et al.*, 2010). O número de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral este índice varia entre 48 a 52, sendo esta a razão pela qual o biodiesel queima muito melhor em um motor diesel do que o próprio óleo diesel mineral.

II. 3 - MATÉRIAS-PRIMAS NACIONAIS

Segundo Knothe *et al.* (2006), a opção pela matéria-prima pode ser bastante evidente se as diferentes alternativas forem agrupadas de acordo com seus respectivos graus de pureza, especialmente com relação ao teor de ácidos graxos livres (AGL).

As matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel podem ser subdivididas nas seguintes classes: óleos vegetais, que são líquidos a temperatura ambiente, tais como, o óleo de algodão, amendoim, babaçu, canola, dendê, pinhão manso, girassol, soja e outros; gorduras animais que podem ser pastosas ou sólidas a temperatura ambiente, como o sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco, óleo de mocotó etc.; óleos e gorduras residuais, os quais são relacionados ao meio urbano, como óleos residuais originários de cozinhas domésticas e industriais (óleo de fritura); gorduras sobrenadantes (escuma) de esgoto; óleos residuais de processamentos industriais etc. O Quadro 2 apresenta as categorias, origem e processos de obtenção.

Quadro 2 - Matérias-primas para a obtenção do biodiesel.

CATEGORIA	ORIGEM	OBTEÇÃO
óleos e gorduras de origem animal	matadouros, frigoríficos e curtumes	extração com água e vapor
óleos e gorduras de origem vegetal	agricultura temporária e permanente	extração mecânica por solvente ou mista
óleos residuais de frituras	cocções comerciais e industriais	acumulações e coletas

Fonte: Encarnação (2008).

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas, isto é, insolúveis em água, pertencem à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. Porém, são solúveis em diferentes solventes orgânicos, tais como éter sulfúrico, éter de petróleo, benzol, clorofórmio, acetona e sulfeto de carbono. A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física e pelo fato da gordura ser sólida a temperatura ambiente. Assim, o Conselho Nacional de

Normas e Padrões para Alimentos define a temperatura de 20 °C graus como o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo, quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. Além disso, são, com raras exceções, predominantemente compostos por triacilglicerídeos, ou seja, triésteres de glicerina com ácidos graxos (CÂMARA, 2011).

Nos triacilglicerídeos, o elemento comum é o triol, glicerina ou glicerol, que se combina com os ácidos graxos. O glicerol ao contrário dos óleos e gorduras é solúvel em água. Devido a essa propriedade este é arrastado para a fase polar ou aquosa, após a reação de transesterificação e separado do biodiesel na fase apolar.

Os ácidos graxos se diferem pelo número de carbonos e também pela presença de insaturações, isto é, duplas ligações entre os átomos de carbono em sua cadeia hidrofóbica. Os ácidos graxos que não apresentam insaturações são conhecidos como saturados, aqueles que possuem apenas uma dupla ligação são chamados de monoinsaturados e os que possuem mais de uma dupla ligação são conhecidos por poli-insaturados. Os ácidos graxos insaturados e poli-insaturados podem diferir entre si pela posição da dupla ligação. Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, porém, a configuração básica corresponde a uma cadeia hidrocarbônica alifática, isto é, aberta, contendo um grupamento carboxila terminal (COOH).

A Figura 1 apresenta a contribuição das diferentes matérias-primas utilizadas atualmente para a obtenção do biodiesel no Brasil.

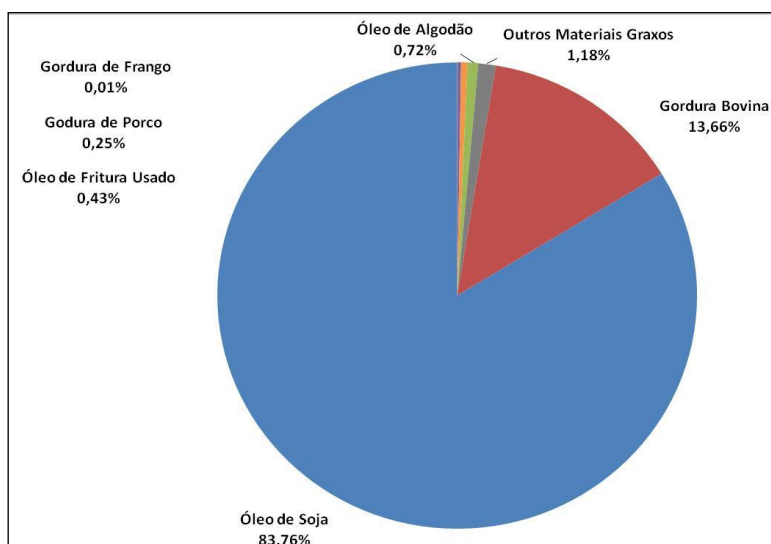


Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: www.anp.gov.br (2012)

Dentre as espécies de plantas utilizadas e estudadas para a produção nacional de biodiesel encontram-se a soja, que predomina com 83,76% da matéria-prima

utilizada, conforme mostra a figura 1. O que revela a grande dependência do biodiesel brasileiro da cultura da soja, ou seja, a indústria se torna refém das oscilações do mercado com relação às variações de preço da matéria-prima, que é o fator decisivo na composição dos custos de produção.

A Figura 2 mostra o potencial do país e as especificidades de cada região para a produção de plantas oleaginosas.

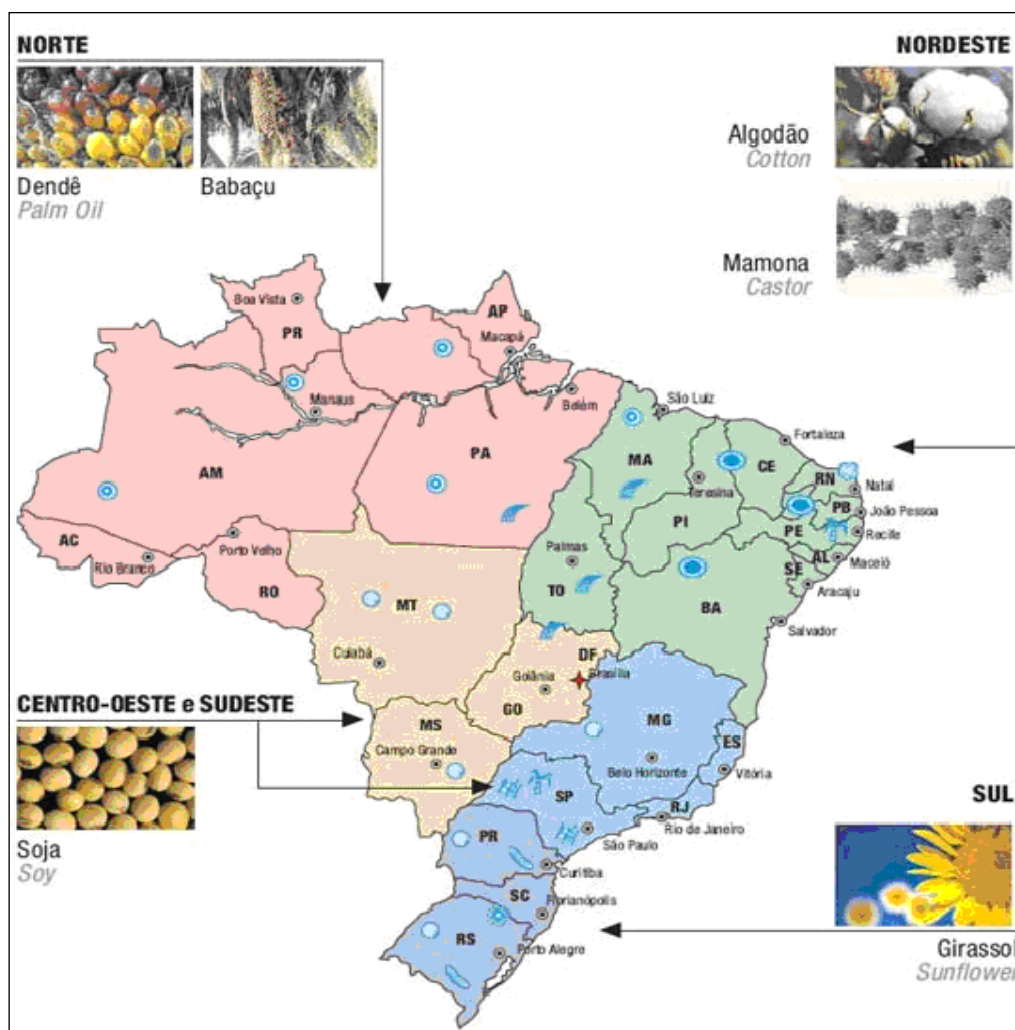


Figura 2 - Distribuição das principais culturas oleaginosas por Região no Brasil.
Fonte: Adaptado de Candeia (2008).

O Quadro 3 apresenta a produtividade, a porcentagem em óleo e o rendimento de diferentes matérias-primas vegetais indicadas para a produção do biodiesel.

Além da soja, outras culturas como o girassol, a mamona, o milho, o pinhão manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim são potencialmente fontes de óleo vegetal (PARENTE, 2003; RAMOS *et al.*, 2003). A partir dos dados apresentados no Quadro 3 cabe destacar os elevados rendimentos em óleo apresentados pelas culturas do dendê e do pinhão manso, demonstrando, em

particular, o elevado potencial de utilização destas oleaginosas para a produção de biodiesel no cenário brasileiro.

Quadro 3 - Produtividade e rendimento em óleo de algumas matérias-primas vegetais utilizadas para produção de biodiesel.

Espécie	Produtividade (ton. ha ⁻¹)	% de óleo	Rendimento (ton. óleo. ha ⁻¹)
Algodão	0,86 a 1,4	15	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	0,5 a 0,9
Pinhão manso	2 a 12	50 a 52	1 a 6
Soja	2 a 3	17	0,2 a 0,4

Fonte: Adaptado de SEBRAE (2007).

II. 3. 1 - Pinhão manso

A *Jatropha curcas* L. é mais comumente conhecida no Brasil como pinhão manso, sendo uma planta que pode crescer em regiões semiáridas, áridas e em terrenos baldios. Conforme Lu *et al.* (2009), o pinhão manso apresenta uma grande produção de sementes e um alto teor de óleo, como mostrado anteriormente. Além disso, possui mais de 70 espécies, tais como *J. pohliana*, *J. gossipifolia* e *J. curcas*, que produzem grãos com conteúdos elevados de óleo (SHAH *et al.*, 2004) e são encontradas e utilizadas na maioria das regiões tropicais e subtropicais do mundo e, em menor extensão, nas regiões frias (OPENSHAW, 2000., PEIXOTO 1973., BRASIL, 1985).

O óleo de pinhão manso é composto principalmente pelos ácidos oléico (41%) e linoléico (37%), seguidos pelos ácidos palmítico e esteárico (BICUDO *et al.*, 2007). A qualidade do óleo obtido depende tanto da interação do meio ambiente quanto da genética, conforme observado por Achten *et al.* (2008). O tamanho e o peso do grão, bem como o teor de óleo extraído também influenciam na qualidade do óleo obtido.

No entanto, o óleo de pinhão manso por ser tratar de um óleo com alto teor de ácidos graxos livres não pode ser usado diretamente para o processo de transesterificação (LU *et al.*, 2009). Como nesse processo o catalisador é alcalino, tem-se uma maior formação de sabão, resultando sérios problemas de emulsificação e, desta forma, dificultando a separação dos ésteres produzidos na reação, dentre outros problemas.

A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos do óleo de pinhão manso.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos (%) para o óleo de pinhão manso.

Ácido graxo		Akintayo Pereira <i>et al.</i>		Araújo <i>et al.</i> (2006)		
		(2003)	(2008)	Embrapa (PI)	Crateús (CE)	Janaúba (MG)
Palmítico	C 16:0	19,5	13,1	14,69	11,53	11,35
Palmitoléico	C 16:1			0,039		0,34
Esteárico	C 18:0	6,8	5,2	7,04	7,09	4,58
Oléico	C 18:1	41,3	34,1	42,3	41,77	42,68
Linoléico	C 18:2	31,4	36,1	35,48	39,6	39,34
Linolênico	C 18:3		9,3			
Araquídico	C 20:0			0,09		0,08

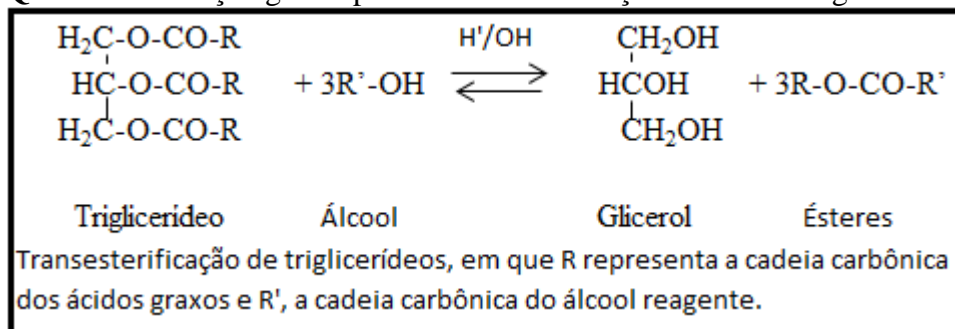
Fonte: Adaptado de: Araújo *et al.* (2006) e Egashira (2009).

II. 4 - SISTEMAS DE PRODUÇÃO

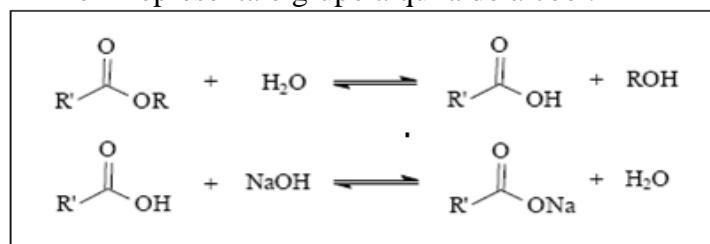
II. 4. 1 - Processo de transesterificação

O processo amplamente empregado comercialmente em todo o mundo para a obtenção do biodiesel é a transesterificação dos óleos vegetais. Esta é a forma mais comum de produzir biodiesel e pode ser realizada utilizando-se catálise alcalina, ácida ou enzimática. Existem, ainda, outros processos para a produção de biocombustíveis, como a pirólise e a microemulsão (KNOTHE *et al.*, 2006).

Na reação de transesterificação, tradicionalmente, óleos vegetais e/ou gordura animal reagem com um álcool, na presença de um catalisador (geralmente uma base), para produzir os ésteres de alquila (o biodiesel), glicerol e outros produtos, tais como mono e diacilglicerídeos e sabões. Quando se usa o metanol como álcool, o biodiesel fica conhecido como éster metílico e quando se usa o etanol, este fica conhecido como éster etílico (KNOTHE *et al.*, 2006). Segundo Schuchardt *et al.* (1998), o processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoacilglicerídeos e os diacilglicerídeos são os intermediários. A cada etapa da reação há a liberação de ácido graxo (KNOTHE *et al.*, 2006, PINTO e LANÇAS, 2010). A reação global de transesterificação é apresentada no Quadro 4, sendo que são necessários três moles de álcool por cada mol de triacilglicerídeo reagido. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado (SCHUCHARDT *et al.*, 1998, KNOTHE *et al.*, 2006).

Quadro 4 - Reação global para a transesterificação de um triacilglicerídeo.

No entanto, este método não é adequado às matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, para as quais o catalisador é consumido para formar a substância saponificada, reduzindo desta maneira o rendimento em ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos (BLOCH *et al.*, 2008). De fato, Yan *et al.* (2009) afirmam que, para processos convencionais usando catalisadores homogêneos, o teor de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima deve ser inferior a 0,50 (% em massa) e teor de água inferior a 0,06 (% em massa) (MA *et al.*, 1998). Segundo Gerpen (2005), quando um catalisador alcalino é adicionado a essas matérias-primas, os ácidos graxos livres (AGL) reagem com o catalisador para formar água e sabão, como mostrado na reação apresentada no Quadro 5.

Quadro 5- Reação de saponificação, em que R' é cadeia carbônica do ácido graxo e R representa o grupo alquila do álcool.

Fonte: SCHUCHARDT *et al.* (1998).

II. 4. 2 - Outros processos de produção

A utilização do método de transesterificação catalisada por enzimas permite também a utilização de óleos com altos teores de ácidos graxos livres, como mencionado por Fukuda *et al.* (2001), em que a glicerina, que é coproduto da atividade enzimática, pode ser facilmente recuperada. Estudos e investimentos consideráveis têm sido aplicados nos últimos anos para o desenvolvimento de sistemas de baixo custo que utilizem catalisadores enzimáticos. Porém, o alto custo na produção das enzimas e a

disponibilidade continuam ainda como os principais obstáculos à utilização das enzimas em níveis industriais.

Kusdiana e Saka (2001) afirmam ser possível reagir o óleo e metanol (supercrítico) sem o acréscimo de catalisador, o que eliminaria a necessidade de etapa de lavagem com água. No entanto, as temperaturas de reação estão entre 300 °C e 350 °C e a razão molar álcool:óleo de 42:1 é obrigatória. O tempo de reação foi de 120 segundos, alcançando quantidades significativas de ésteres.

Dasari *et al.* (2003) relatam reações sem uso de catalisadores em temperaturas de 120 °C a 180 °C. Temperaturas maiores promoveram reações mais rápidas, mas ao se aumentar a quantidade de álcool não observaram aumento na conversão, que alcançou o rendimento de até 20% em ésteres, em um tempo de reação de 35 horas.

Kreutz (1984) desceveu que temperaturas e pressões mais elevadas (90 bar, 240 °C) podem promover a transesterificação de gorduras e óleos vegetais sem a remoção prévia ou a conversão dos ácidos graxos livres. Entretanto, a maioria das plantas industriais de biodiesel opera com baixas temperaturas e pressões pouco superiores à atmosférica.

Boocock (2001) desenvolveu uma técnica para acelerar a velocidade da reação de transesterificação. Durante seus estágios iniciais, a reação de transesterificação é limitada pela baixa solubilidade do álcool, especialmente, a do metanol no óleo. O pesquisador propôs a adição de um co-solvente para criar uma única fase e com isso acelerar a reação, de modo que fosse alcançado um resultado satisfatório em poucos minutos. A preocupação principal com este método é a complexidade adicional de recuperação e a reciclagem do co-solvente, pois este apresenta ponto de ebulição próximo ao do álcool que está sendo usado na reação. Óleos que apresentem 5% de ácidos graxos livres ainda podem ser transesterificados com um catalisador alcalino, mas uma quantidade extra de catalisador deve ser acrescentada para compensar o catalisador que será perdido na formação do sabão.

II. 4. 3 - Pré-esterificação

A pré-esterificação dos óleos com índice de acidez superior ao valor recomendado para a transesterificação alcalina (0,5%) é um método útil para reduzir o teor de ácidos graxos livres dos óleos não refinados ou de resíduos, e transformá-los em matéria-prima para uma posterior transesterificação alcalina.

Yan *et al.* (2009) utilizaram catalisadores ácidos (H₂SO₄, HCl). Inicialmente,

foram utilizados para converter AGL em ésteres e, em seguida, na segunda fase, a transesterificação do óleo foi feita utilizando-se de um catalisador alcalino (NaOH, KOH). Embora este método possa utilizar óleos não refinados ou resíduos para a produção de biodiesel, o processo requer múltiplas reações, lavagens e separação de fases. Assim, uma quantidade significativa de resíduos são gerados, juntamente com uma perda significativa de catalisador (VICENTE *et al.*, 2004).

Pisarello *et al.* (2010) apresentaram diversos estudos encontrados na literatura, relatando o uso de materiais de elevada acidez, nos quais a esterificação é utilizada como uma primeira etapa de uma reação e, em seguida, em uma segunda etapa é utilizada a transesterificação convencional, na qual os triglicerídeos são transformados em biodiesel. Trabalhando com reações de esterificação realizadas em reator de vidro, verificaram que a concentração do ácido sulfúrico diminuiu para menos de 50% da concentração inicial e que para a reação a 60 °C o metanol é mais ativo que o etanol.

Ghadge e Raheman (2005) utilizaram um processo em duas etapas, com metanol, primeiramente, catalisada por ácido sulfúrico, durante uma hora, diminuindo a acidez do óleo de *Madhuca indica* de 19% para menos de 1%. E em seguida, utilizou-se um processo básico com 0,7% de KOH como catalisador e 0,25 v/v de metanol. Obtendo biodiesel de acordo com as normas americanas e européias.

Chongkhong *et al.* (2009) utilizaram um destilado de ácido graxo de óleo de palma, com uma acidez de 93%, que foi reduzido para menos de 2%, realizando uma pré-esterificação em um tempo de 60 minutos e com temperatura de 75 °C com ácido sulfúrico como catalisador. Em seguida, a mistura teve que ser neutralizada para então ser transesterificada, alcançando resultados de até 94% em ésteres .

Em abordagem decrita por (KEIN, 1945 apud Gerpen, 2005), a pré-esterificação foi usada com óleo de palma que apresentava acidez superior aos 50,8% de ácidos graxos livres. Assim, realizou-se um pré-tratamento com ácido sulfúrico (0,75% da massa do óleo) e metanol (77% da massa do óleo), que foram adicionados ao óleo sob agitação e temperatura de 69 °C por 1 hora. Após a neutralização, 1,25% de metóxido de sódio foi adicionado, e a mistura agitada por mais 50 minutos, alcançando rendimentos de até 97%.

II. 4. 4 - Processo de esterificação

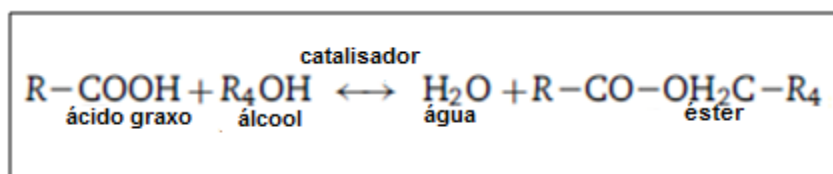
Com os recentes aumentos de preço dos óleos refinados, o custo da matéria-prima representa uma fração ainda maior do custo total de produção. Assim, é

importante desenvolver novos processos catalíticos a fim de se poder trabalhar com óleos não refinados e até mesmo diretamente com resíduos a fim de se reduzir o custo final do biodiesel.

A reação de formação de ésteres a partir de ácidos graxos é denominada de esterificação. Os ésteres simples são geralmente preparados por reação de um ácido carboxílico com um álcool, na presença de ácido mineral (ALLINGER *et al.*, 1976). Emil Fischer foi o primeiro a descobrir que um éster poderia ser preparado tratando um ácido carboxílico com excesso de álcool na presença de um catalisador ácido, por isso, a reação é denominada esterificação de Fischer.

Tradicionalmente, nas reações de esterificação são utilizados ácidos fortes como catalisadores homogêneos, tais como o ácido sulfúrico. A reação de esterificação, mostrada no Quadro 6, pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, além de enzimas.

Quadro 6 – Reação de esterificação



Fonte: Marchetti e Errazu (2008)

II. 5 - PARÂMETROS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

II. 5. 1 - Catalisador

Na catálise ácida, a primeira etapa de reação depende da concentração protônica no meio reacional. Inicialmente, o próton do catalisador ácido ataca a carbonila do ácido graxo. Assim, forma-se um centro deficiente em elétrons, no respectivo carbono. Numa segunda etapa, o oxigênio do álcool, possuindo capacidade de doar elétrons, se liga ao carbono deficiente em elétrons, formando assim um estado intermediário tetraédrico (LIU *et al.*, 2006). A Figura 3 mostra o mecanismo de esterificação catalisada por ácido. O catalisador mais utilizado nas reações de esterificação ou pré-esterificação é o ácido sulfúrico (PARK *et al.*, 2010, BERRIOS *et al.*, 2010, JAIN e SHARMA, 2010), dentre outros autores.

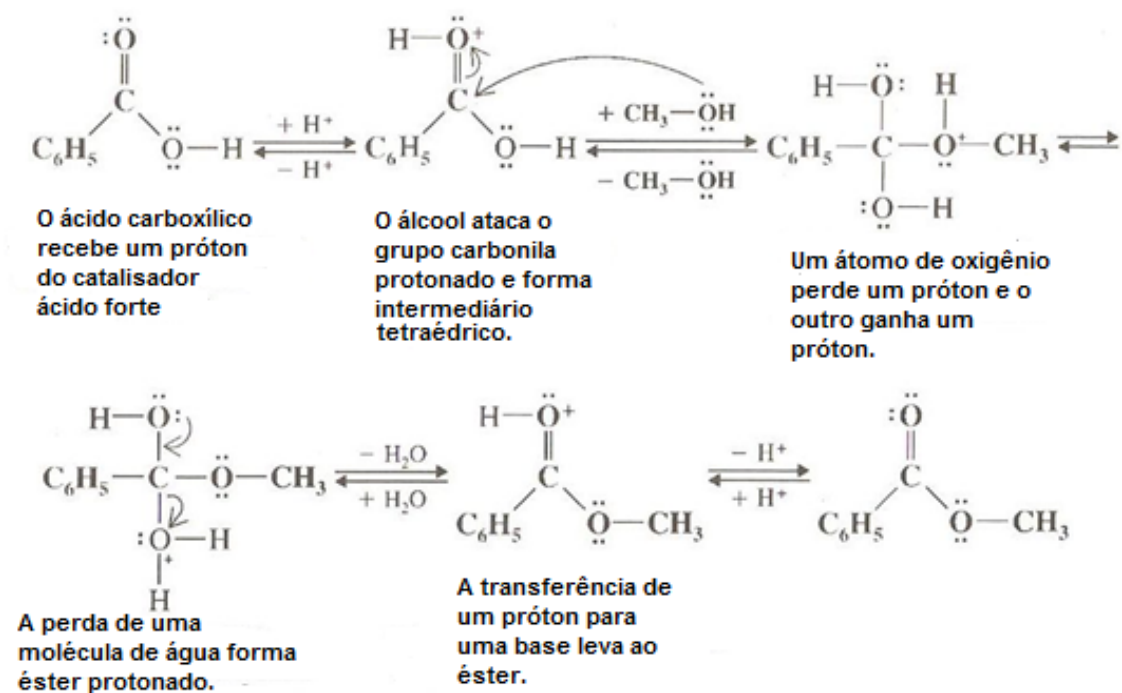


Figura 3 – Mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido.

Fonte: Solomons (1996)

Hu *et al.* (2003) sugeriram que o desempenho do catalisador é dificultado devido à redução da força ácida do catalisador causado pela coordenação da água com os prótons.

A quantidade de catalisador também foi estudada por diversos autores. Para reações que envolviam o óleo de pinhão manso, Jain e Sharma (2010) variaram a concentração de ácido sulfúrico nas proporções de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%. Verificou-se que o melhor rendimento em ésteres foi de 21,2%, para uma temperatura de 65 °C, quando se utilizou 1% de catalisador.

Lu *et al.* (2009) utilizaram 1% de ácido sulfúrico para 100 gramas de óleo de pinhão manso, em um reator de vidro, com agitação mecânica de 1500 rpm. Com isso conseguiram reduzir a acidez de 14% para menos de 1% em duas horas de reação.

II. 5. 2 - Tipo de álcool

O etanol além de ter produção consolidada no Brasil, ser de origem renovável, consideravelmente menos tóxico e mais seguro de manusear, produz um biodiesel com maior número de cetano e melhor lubrificidade. Segundo Pisarello *et al.* (2010), a taxa de reação de esterificação com etanol a 70 °C apresentou um aumento significativo, seguindo uma curva de conversão em função tempo quase igual à do metanol a 60 °C.

Baumgärtner (2012) estudou a reação *in situ* de microalgas e verificou que a 75 °C e 90 °C o etanol leva a um rendimento em ésteres maior que o metanol.

Oliveira *et al.* (2010) estudaram a esterificação ácida de óleo de coco, com uma concentração de 98% de ácidos graxos e um aparato para a retirada da água gerada na reação. A Figura 4 apresenta a conversão alcançada em função do tempo de reação, para a utilização de etanol e metanol. As condições de reação utilizadas foram 100 °C, 1% de catalisador e razão molar álcool:óleo de 3:1. Assim, é possível verificar que a conversão obtida utilizando os dois álcoois é muito semelhante, nas condições utilizadas.

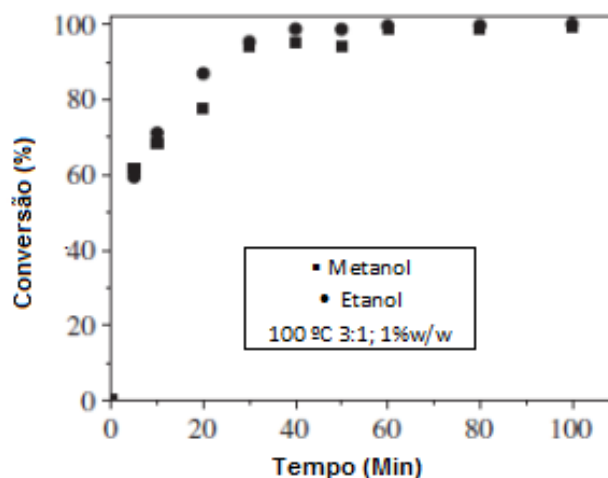


Figura 4 - Conversão com a retirada da água da esterificação
Fonte: Oliveira *et al.* (2010)

II. 5. 3 - Água

A esterificação é uma reação reversível. A água é continuamente produzida como subproduto que influencia tanto na conversão como na velocidade de reação. Em estudo realizado por Lu *et al.* (2009), com a adição de água ao óleo refinado, observou-se uma queda na conversão de 95,6% para 52,5%, quando o teor de água aumentou de 0% para 1,5%. A queda de conversão com o aumento da umidade, segundo Lu *et al.* (2009), foi causada por uma limitação cinética e não pela influência do equilíbrio, pois a água pode reduzir significativamente a quantidade de catalisador em contato com o óleo. Liu *et al.* (2006) também relatam que a atividade catalítica do ácido sulfúrico foi significativamente afetada pela presença da água.

II. 5. 4 - Temperatura

Berrios *et al.* (2010) estudaram a influência da temperatura na esterificação em reator fechado usando óleo de fritura. Foram utilizadas temperaturas que variaram entre

60 °C e 100 °C, usando metanol como álcool. Verificou-se um aumento na velocidade de reação com o aumento da temperatura. Conseguindo conversões após a transesterificação de 88,5% em éster.

Lu *et al.*(2009) estudaram a queda da acidez em função do aumento da temperatura, para um tempo fixo de duas horas, para 1% de ácido sulfúrico. Verificaram que a 70 ° C, com 12% de metanol, foi possível reduzir a acidez de 14 mg KOH/g para menos de 1% do valor inicial. Para estas condições a conversão dos ácidos graxos livres foi maior que 97%. Verificaram também que a conversão aumentou com o acréscimo da temperatura e da concentração de metanol.

II. 5. 5 - Razão molar álcool:óleo

Oliveira *et al.* (2010) em um processo de esterificação utilizando etanol e óleo de resíduos de coco, com acidez inicial de 98%, analisaram a influência da razão molar álcool:óleo no processo de esterificação e constataram que as conversões foram basicamente as mesmas para a razão molares álcool:óleo de 3:1 e 9:1, desde que seja retirada a água gerada na reação de esterificação.

Marchetti e Errazu (2008) utilizaram proporções de álcool de 10,05%, 6,12% e 4,2%, em relação à massa de óleo, para reações de esterificação conduzidas a 45 °C. Quando a razão molar álcool:óleo foi baixa, a reação ocorreu mais rapidamente, mas chegou a uma conversão final menor quando comparado com uma maior proporção molar.

II. 5. 6 - Agitação

Em estudo similar, Liu *et al.* (2006) trabalharam também com um reator em batelada, porém, com agitação em 850 rpm. Segundo este autor, esta velocidade de agitação é suficiente para eliminar a resistência à transferência de massa no sistema reacional.

Não foram encontrados trabalhos que tratavam da agitação como um parâmetro direto da esterificação, as velocidades de agitação pré-determinadas encontradas foram: 200 rpm (MARCHETTI e ERRAZU, 2008), 300 rpm (CHONGKHONG *et al.*, 2009), 600rpm (ZHANG e JIANG, 2008) e (BERRIOS *et al.*,2010) e 1500rpm (LU *et al.*, 2009).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III. 1 - EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO GRÃO DE PINHÃO MANSO COM SOLVENTE

Com objetivo de determinar a quantidade de óleo presente na casca, no albúmen e no grão do pinhão manso, utilizou-se um extrator tipo soxhlet. Essa extração química com solvente foi realizada utilizando-se 200 mL de hexano 98,5%, pelo tempo de 24 horas. Para esta extração, os grãos e suas partes foram secos a 60 °C, por uma hora, em estufa. Na extração de óleo do grão por solvente em soxhlet, Araújo *et al.* (2006) encontraram um rendimento de 64,16% em óleo, que servirá de parâmetro de comparação para este estudo.

As amostras foram pesadas em balança analítica (A1), da marca Bell Engineering modelo 210A classe I e, em seguida, colocadas dentro de um cartucho de papel filtro, o qual foi transferido para o extrator soxhlet. Pesou-se o balão de extração com precisão (P1) e adicionou-se o solvente hexano. O balão foi, então, acoplado ao extrator e o sistema foi aquecido até a temperatura desejada, por 24 horas. Quando o processo de extração foi completado, desligou-se o sistema de extração e o balão contendo o extrato foi levado a um evaporador rotativo para evaporação do solvente, na temperatura de 50 °C. O balão contendo o óleo foi colocado em estufa a 60 °C até se obter a massa constante de óleo (P2). O rendimento (%), aqui definido como a massa de óleo extraída em relação à massa de grão utilizada, foi determinado conforme a relação:

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{(P2 - P1)}{(A1)} \times 100\% \quad (1)$$

sendo que:

$$P1 = \text{Massa do balão (g)};$$

$P2$ = Massa de óleo (g);

$A1$ = Massa da amostra (g).

III. 2 - EXTRAÇÃO MECÂNICA DO ÓLEO DO GRÃO DE PINHÃO MANSO

As sementes foram adquiridas da fazenda Nagumo II, da região de Lins, interior de São Paulo. O óleo de pinhão manso foi obtido por extração mecânica das sementes, realizada em uma prensa modelo 7590-B100, gentilmente cedida pela empresa Bind Galvão. As sementes foram armazenadas conforme procedimento descrito por Bryant (1989). O processo de extração foi realizado a temperatura ambiente, para o qual o equipamento já estava configurado com um filtro de óleo para a retirada de pedaços de cascas e outros elementos que pudessem estar junto aos grãos. Após a extração este óleo foi armazenado em galões pretos que foram lacrados para que não houvesse contato com a luz, calor e umidade. Estes galões foram armazenados em uma sala, a fim de que houvesse a decantação dos materiais particulados que estavam presentes no óleo, cujo filtro do equipamento não havia retido. O processo de filtração do óleo iniciou-se após dez dias de decantação. Assim, o óleo era filtrado com papel de filtro sob o efeito de uma bomba de vácuo. Imediatamente após o término da filtração, o óleo limpo foi acondicionado em um novo tambor plástico preto, no qual permaneceu sem nenhum contato com luz calor ou umidade. Alíquotas desse óleo foram retiradas a fim de se analisar as características físico-químicas do mesmo.

III. 3 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

Primeiramente, foi realizado um estudo da influência que a casca exerce no processo de extração do óleo e em suas características físico-químicas. Para o estudo utilizou-se uma prensa helicoidal de pequeno porte, conforme mostrada na Figura 5, que se encontra disponível nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

A extração mecânica foi realizada em uma extrusora Ecirtec modelo MPE-40/3 CV PI de 1400 rpm, capacidade de 40 kg/h e 12 discos de extração, com configuração de ajuste entre os discos. Inicialmente foi mantida a configuração recomendada pelo fabricante para outros tipos de oleaginosas. Como este equipamento possui características semelhantes aos empregados nas indústrias, porém, com seu tamanho reduzido, realizaram-se testes de extrações variando-se a temperatura de aquecimento das sementes e o pré-aquecimento da prensa, além de ensaios com a utilização de grãos

sem casca.



Figura 5 - Prensa Ecirtec MPE-40/3 CV PI

Fonte: http://www.ecirtec.com.br/produtos_view.php?c=52

Os grãos de pinhão manso foram aquecidos em um secador de grãos, nas temperaturas de 25 °C, 30 °C e 60 °C, até atingirem massa constante. A prensa foi pré aquecida, seguindo orientações de funcionários da Embrapa soja, que já haviam trabalhado com equipamento similar, passando pela prensa sementes de girassol.

III. 4 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Para caracterizar o óleo de pinhão manso, cuja extração ocorreu em prensa mecânica, determinou-se o teor de umidade por método de Karl Fischer e por secagem em estufa até massa constante. Também foram analisados o comportamento reológico do óleo, a densidade, a acidez, a composição em ácidos graxos do óleo bruto e a sua massa molar.

III. 4.1 – Determinação do Índice de Acidez

Quantificar a degradação dos óleos pode ser uma tarefa difícil, no entanto, o índice de acidez pode dar uma indicação de quanto o óleo pode estar degradado. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons do hidrogênio. O índice de acidez é definido como o número de *mg* de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra. A decomposição dos triacilglicerídeos é acelerada por

aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985, DANTAS, 2006).

O índice de acidez foi medido seguindo as orientações descritas em Instituto Adolfo Lutz (1985), como segue: pesar 2 g da amostra óleo em um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 25 mL da solução de éter:álcool (2:1) e agitar a amostra até a dissolução total da mesma. Em seguida, adicionar 2 gotas de indicador fenolftaleína 1%, sendo a amostra titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L, até o aparecimento de uma coloração rósea, a qual deve persistir por aproximadamente 30 segundos. Assim, o índice de acidez é dado por:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V.f.(5,61)}{P} \quad (2)$$

sendo que:

V = volume da solução de NaOH 0,01 mol/L gasto na titulação (mL);

f = é o fator de correção da solução de NaOH 0,01 mol/L;

P = é a massa da amostra (g).

O procedimento para a padronização da solução de hidróxido de sódio é descrito a seguir: primeiramente, retira-se a umidade excessiva do bifitalato de potássio, deixando o sólido em estufa a 105 °C/1 h; depois de frio, pesa-se rapidamente 0,05 g de bifitalato de potássio seco e adiciona-se em 75 mL de água isenta de gás carbônico (água fervida por 3 a 5 minutos e resfriada sem contato com o ar); acrescenta-se à solução 2 gotas de fenolftaleína a 1% e titula-se com uma solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L a ser padronizada, até o aparecimento de uma solução rósea clara. O fator de correção deve estar entre 0,99 a 1,10, caso contrário adiciona-se água ou hidróxido de sódio na solução até adequar-se a esse patamar. O fator de correção é dado por:

$$\text{Fator de correção} \quad f = \frac{P}{0,2042 \cdot V \cdot N} \quad (3)$$

sendo que:

P = massa do bifitalato de potássio usado na titulação (g);

V = volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

N = normalidade da solução (nEq/V).

III. 4. 2 - Determinação do Teor de Umidade

Na análise da umidade do óleo por método Karl Fischer utilizou-se um equipamento Karl Fischer, da marca Analyser, modelo Umidade Controle KF-1000. Para realizar a análise, primeiramente, adicionou-se uma quantidade da amostra previamente pesada, em balança analítica, no recipiente do equipamento. Depois de inserido o valor da massa de óleo, o programa de gerenciamento do equipamento fornece a porcentagem de umidade da amostra analisada.

A determinação do teor de umidade das amostras de óleo e grãos de pinhão manso por secagem em estufa até massa constante foi realizada em uma estufa mantida em 100 °C. A amostra previamente pesada em balança analítica foi levada à estufa e a amostra foi retirada em intervalos de tempo, mantidas em dessecador, e pesada até que a massa da amostra se mantivesse contante. Tal procedimento procedimento foi realizado em cinco lotes com três repeições para cada lote. O teor de umidade foi calculado como:

$$\text{Teor de umidade} = \frac{(PI - PF)}{PF} \times 100\% \quad (4)$$

sendo que:

PI = massa da amostra antes da secagem (g);

PF = massa da amostra depois da secagem (g).

III. 4. 3 - Reologia

Para a determinação da viscosidade do óleo utilizou-se um Reômetro Digital Brookfield, modelo DV III. Nesta análise foram utilizados 11 mL do óleo bruto de pinhão manso. Este óleo foi acondicionado em reatores aquecidos em banho, para o controle da temperatura. No interior do reator, tem-se um pêndulo, que se encontra fazendo movimentos circulares. A viscosidade é medida de acordo com a resistência que o óleo oferece ao movimento do pêndulo. Realizaram-se experimentos para análise da viscosidade do óleo em três diferentes temperaturas (20 °C, 40 °C e 60 °C). Durante as análises os dados são enviados diretamente para o computador, no qual um programa de gerenciamento coleta estes dados e fornece os resultados de viscosidade em cSt, assumindo modelo de fluido newtoniano.

III. 4.4 - Densidade

A determinação da densidade (massa específica) foi realizada em temperatura ambiente, utilizando-se uma balança analítica e balões volumétricos de 10 mL. Assim, em um balão volumétrico de 10 mL, devidamente calibrado com água deionizada, a amostra de óleo a ser analisada foi pesada. Para cada amostra foram realizadas 10 repetições. A densidade foi calculada conforme:

$$D = \frac{M}{V} \quad (5)$$

sendo que:

D = densidade do óleo (g/mL);

M = massa da amostra (g);

V = volume de óleo (mL).

III. 4.5 - Composição em Ácidos Graxos

Para analisar o óleo de pinhão manso por cromatografia em fase gasosa é necessário, primeiramente, convertê-lo em componentes de maior volatilidade, tais como os ésteres metílicos, utilizando o método de derivatização, conforme apresentado por Visentainer e Franco (2006). Como o óleo de pinhão manso é caracterizado por um alto teor de acidez, utilizou-se a metodologia de transesterificação de lipídios proposta por Hartmann e Lago (1973), descrita a seguir: pesa-se 100 mg de amostra em um tubo de ensaio e adiciona-se 4 mL de uma solução 0,5 equivalente/L de NaOH em metanol; fecha-se bem o tubo de ensaio, aquecendo-o em banho de água em ebulição até dissolver os glóbulos de óleo e a solução tornar-se transparente; esfria-se o tubo de ensaio em água corrente e adiciona-se 5 mL do reagente esterificante (metanol); aquece-se novamente em banho e adiciona-se 4 mL da solução saturada de cloreto de sódio; agita-se vigorosamente o tubo por 30 segundos e, após, adiciona-se 5 mL do solvente (n-heptano); agita-se novamente o tubo por mais 30 segundos e deixa-se em repouso por aproximadamente 90 minutos na geladeira. Assim, o sobrenadante do tubo foi coletado e utilizado para análise da composição em ácidos graxos do óleo por cromatografia em fase gasosa.

III. 4.6 - Determinação da Massa Molar do Óleo

De acordo com Georgogianni *et al.* (2007) e Ehimen *et al.* (2011), a

determinação da massa molar do óleo pode ser realizada utilizando-se a seguinte relação:

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \times (\% MM_{\text{ácido graxo}}) + MM_{\text{glicerol}} - 3 \times MM_{\text{álcool}} \quad (6)$$

sendo que:

$MM_{\text{ácido graxo}}$ = massa molar do ácido graxo encontrado por cromatografia em fase gasosa (g/gmol);

MM_{glicerol} = massa molar do glicerol (g/gmol);

$MM_{\text{álcool}}$ = massa molar do álcool (g/gmol).

III. 5 - REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

Os reagentes utilizados nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação foram os seguintes: ácido clorídrico (HCl) 37%; ácido sulfúrico (H₂SO₄); 98%, etanol 99,5%; etanol 95%; e metanol 99,8%, todos da marca Nuclear, além do óleo bruto de pinhão manso.

As reações foram conduzidas em reator Parr modelo 4654, com volume interno de 160 mL, conforme mostrado na Figura 6, em sistema de batelada com válvula para retirada de amostras e controle de temperatura, pressão e velocidade de agitação.



Figura 6 - Reator Parr mod. 4654 utilizado nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação, disponível no LCHBio.

Primeiramente, o copo do reator foi colocado na balança analítica e, então, adicionou-se ao copo a massa de óleo, a massa do álcool e o catalisador utilizado na

reação, mantendo a razão molar álcool:óleo e a porcentagem do catalisador, segundo cada condição de reação desejada. A quantidade de catalisador foi sempre baseada na massa do óleo. Dois tipos de catalisadores foram usados, o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Após adição e pesagem o copo contendo os reagentes foi fixado ao corpo do reator. Após a fixação do copo e a montagem completa do sistema de reação o reator foi submetido a uma purga, durante 10 minutos com nitrogênio, antes que houvesse qualquer aquecimento ou agitação. Após a purga, o reator foi fechado e a pressão inicial interna do reator era sempre zero psi (pressão ambiente). O reator Parr foi programado para a temperatura de 100 °C, sendo o controle realizado por um termopar que se encontra dentro do copo de reação. O equipamento proporciona uma medida precisa da temperatura na qual a reação está ocorrendo. Somente quando a temperatura do reator alcançou os 100 °C, a agitação determinada à reação foi acionada, marcando assim o início da reação, como descrito em Oliveira *et al.* (2010). As reações foram realizadas em duplicata.

As 11 amostras foram retiradas nos tempos de 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 90, 120, 150 e 180 minutos de reação em alíquotas de 3 mL (Figura 7), colocadas em tubos de ensaio de 10 mL. O volume de amostra retirada do reator foi determinado para que não houvesse uma grande mudança no meio reacional no interior do reator. As alíquotas eram retiradas através de uma válvula, diretamente em tubos de tubo de ensaio, sendo lavadas em uma solução saturada de carbonato de cálcio, da marca Biotec, e, em seguida, centrifugadas a 5000 rpm, por 10 minutos. Ao término do processo de centrifugação a parte sobrenadante foi retirada e colocada em um *vial* de 2 mL, para secagem. Os vials foram colocados em um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo Tecnal E-058, com vácuo de 400 mmHg, permanecendo armazenado nesta condição até alcançar massa constante.

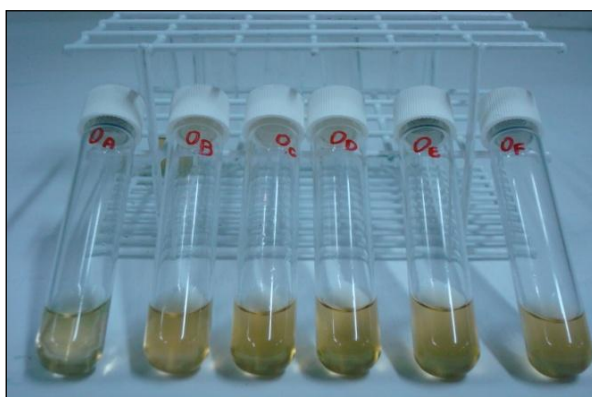


Figura 7 - Alíquotas da mistura reacional retiradas do reator Parr.

Para fins de comparação, se realizou também as reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo de pinhão manso em um balão de vidro de três bocas. Esta reação teve por objetivo principal avaliar o rendimento em ésteres em função da pressão, pois no balão de vidro não é possível manter a pressão interna e nem evitar a evaporação do álcool. Para tentar evitar ao máximo a evaporação do álcool foi acoplado ao balão um condensador ligado a um resfriador, sendo a temperatura de resfriamento do condensador mantida em 5 °C. A temperatura do banho de silicone contendo o balão de reação foi mantida em 100 °C, com o auxílio de uma placa de aquecimento e um termômetro eletrônico digital que controlava automaticamente a temperatura do banho. A agitação no balão de reação foi proporcionada por um agitador mecânico acoplado à boca central do balão, conforme mostra a Figura 8.



Figura 8 – Sistema para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação realizadas em balão de vidro.

Diferentemente da reação realizada em reator Parr, no balão de vidro o óleo foi carregado no balão de vidro e então pesado. Após este procedimento, o sistema foi montado e a temperatura ajustada para 100 °C. Após a temperatura ter alcançado o valor indicado para a reação, uma mistura de etanol e ácido sulfúrico foi acrescentada ao óleo, na relação molar desejada, marcando, assim, o início da reação. Alíquotas foram retiradas do reator seguindo o procedimento descrito anteriormente.

III. 6 – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO

III. 6. 1 – Temperatura

O primeiro parâmetro das reações simultâneas de transesterificação e esterificação analisado foi a temperatura. As temperaturas estudadas foram 75, 100 e 150 °C, a fim de se determinar a influência deste parâmetro no rendimento em ésteres.

Os demais parâmetros utilizados na reação foram mantido constantes, sendo a razão molar álcool:óleo de 20:1, velocidade de agitação de 800 rpm e 1% de catalisador. Nestas reações o catalisador utilizado foi o ácido clorídrico.

III. 6. 2 – Tipo de álcool

A fim de se avaliar a influência do tipo de álcool nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação, os ensaios foram realizados utilizando 1% de catalisador (H_2SO_4), 800 rpm de agitação, temperatura de 100 °C e razão molar álcool:óleo de 20:1. Os alcoóis utilizados neste estudo foram o etanol 99,5%, o etanol 95% e metanol 99,8%.

III. 6. 3 - Agitação

A velocidade de agitação é um parâmetro das reações simultâneas de transesterificação e esterificação importante, pois a agitação pode influenciar de forma significativa a transferência de massa entre as fases no reator e a miscibilidade dos reagentes. As velocidades de agitação estudadas foram 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 rpm. Não foram realizadas reações na faixa de velocidade de agitação de 50 a 150 rpm, pois, em testes realizados preliminarmente, não se observou nenhum tipo de mistura entre os reagentes no reator.

III. 6. 4 - Razão molar álcool:óleo

Para a determinação da influência da razão molar de álcool:óleo nas reações utilizou-se 1% de catalisador, velocidade de agitação de 800 rpm e temperatura de 100 °C. As razões molares óleo:álcool estudadas foram 5:1, 10:1, 15:1, 20:1, 30:1 e 40:1.

III. 6. 5 - Tipo e quantidade de catalisador

Para a avaliação da influência do catalisador nas reações simultâneas do óleo de pinhão manso utilizou-se o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 0,5, 1,0, 1,5, e 2%, sendo a quantidade adicionada calculada sempre em relação à massa do óleo. A velocidade de agitação foi mantida em 800rpm, na temperatura em 100 °C e razão molar álcool:óleo de 20:1.

III. 6. 6 - Pressão no reator

Foi verificada com a realização de reações em diferentes pressões a influência deste parâmetro no rendimento em ésteres.

As pressões avaliadas foram: pressão atmosférica, utilizando-se neste caso um balão de vidro, pressão autógena, neste caso a pressão interna inicial do reator fechado era de zero psi (pressão manométrica), que alcançou 40 psi quando a temperatura foi de 100 °C, e pressões de 300 psi, 600 psi e 1000 psi, ajustadas com gás inerte (nitrogênio). Estas reações foram realizadas em reator Parr, a 100 °C, com velocidade de agitação de 800 rpm, razão molar álcool:óleo de 20:1 e 1% de catalisador (H₂SO₄).

Antes de se realizar qualquer reação o reator Parr foi submetido a uma purga lenta com gás inerte após a adição dos reagentes. O início da reação foi considerado quando o reator atingia a temperatura de 100 °C.

III. 6. 7 - Análises dos produtos da reação

As amostras de óleo e dos produtos das reações foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um Cromatógrafo Varian, modelo CP-3800, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna específica de separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás utilizado como arraste foi o hélio, em uma razão *split* de 1:10. A programação da temperatura da coluna iniciou-se em 140 °C, com aquecimento até 250 °C, a uma taxa de 5 °C/min. A temperatura do detector foi de 220 °C e do injetor de 260 °C.

Os componentes das amostras analisadas foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção na coluna com os tempos de retenção de uma amostra padrão. O padrão de éster metílico de ácido graxo usado, cujo cromatograma é apresentado na Figura 9, consiste em uma mistura contendo 37 diferentes ésteres metílicos, os quais incluem os ésteres contidos no óleo e biodiesel analisados, sendo então possível a identificação dos componentes da amostra analisada (VISENTAINER e FRANCO, 2006). O tempo de retenção dos ésteres metílicos contidos na amostra padrão em função do tempo de retenção na coluna cromatográfica, para as condições de análise utilizadas, é apresentado na Tabela 3.

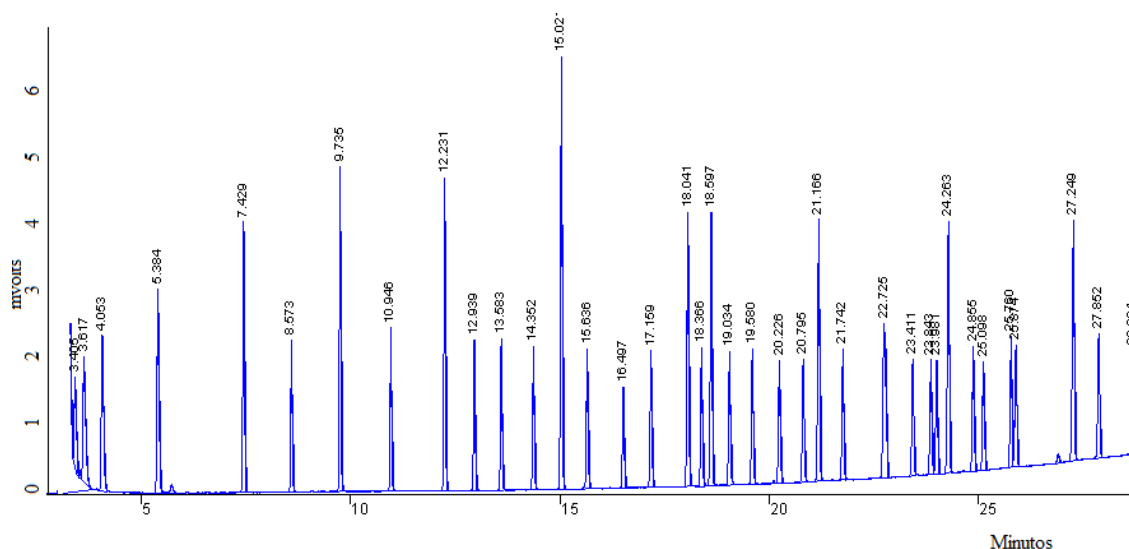


Figura 9 - Cromatograma típico da amostra de padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Tabela 3 - Tempo de retenção dos ésteres metílicos contidos na análise cromatográfica da amostra padrão.

Tempo de retenção (min)	Éster Metílico	Tempo de retenção (min)	Éster Metílico
3,61	Ácido Butírico (C4:0)	20,79	Ácido Linoléico (C18:2n6c)
4,05	Ácido Caprício (C6:0)	21,16	Ácido Araquídico (C20:0)
5,38	Ácido Caprílico (C8:0)	21,74	Ácido Ácido γ -Linolênico (C18:3n6)
7,42	Ácido Cáprico (C10:0)	21,16	Ácido cis-11-Eicosenoico (C20:1)
8,57	Ácido Undecanoico (C11:0)	21,74	Ácido Linolênico (C18:3n3)
9,73	Ácido Láurico (C12:0)	22,72	Ácido Henecoisanoico (C21:0)
10,94	Ácido Tridecanoico (C13:0)	23,41	Ácido cis-11,14-Eicosadienoico (C20:2)
12,23	Ácido Mirístico (C14:0)	23,84	Ácido Behenico (C22:0)
12,93	Ácido Mistoléico (C14:1)	23,41	Ácido cis-8,11,14-Eicosatrienoico (C20:3n6)
13,58	Ácido Pentadecanoico (C15:0)	23,84	Ácido Erúico (C22:1n9)
14,35	Ácido cis-10- Pentadecenoico (C15:1)	23,41	Ácido cis-11,14,17-Eicosatrienoico (C20:3n3)
15,02	Ácido Palmítico (C16:0)	23,98	Ácido Araquidônico (20:4n6)
17,15	Ácido Palmitoléico (C16:1)	24,26	Ácido Tricosanoico (C23:0)
16,49	Ácido Heptadecanoico (C17:0)	24,85	Ácido cis-13,16-Docosadienoico (C22:2)
15,63	Ácido cis-10-heptadecenoico (C17:1)	25,76	Ácido Lignocérico (C24:0)
18,04	Ácido Esteárico(C18:0)	27,24	Ácido cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoico (C20:5n3)

18,36	Ácido Elaídico (C18:1n9t)	27,58	Ácido Nervônico (C24:1)
18,59	Ácido Oléico (C18:1n9c)	28,66	Ácido cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexadenóico (C22:6n3)
19,03	Ácido Linolelaídico (C18:2n6t)		

III. 6. 8 - Quantificação dos produtos

Para quantificar os produtos das reações de transesterificação e esterificação simultâneas utilizou-se a metodologia de padronização interna, descrita por Visentainer e Franco (2006). Esta metodologia foi escolhida por ser menos sensível a erros de injeções e variações instrumentais, como por exemplo, o fluxo do gás de arraste, temperatura da coluna etc. Isto ocorre devido à injeção da amostra e do padrão serem feitas conjuntamente, em que os possíveis erros na injeção ou variações instrumentais ocorrem em ambos, anulando-se mutuamente (VISENTAINER e FRANCO, 2006). O padrão interno (PI) utilizado foi o éster metílico tricosanóico 99%, adquirido da Sigma-Aldrich. Este éster foi escolhido como PI por não ter sido identificado como componente da amostra de ésteres produzidos. Além disso, é um composto estável e permite a adição de uma quantidade precisa na amostra e, principalmente, apresenta a resposta próxima aos componentes encontrados no biodiesel produzido (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Para o cálculo da massa de ácidos graxos presente na amostra é necessário utilizar fatores de correção para os ésteres, em relação ao padrão interno, que também é um éster. Existem dois fatores para corrigir esta resposta diferencial: o fator de correção experimental (FCE), cujo valor é determinado experimentalmente, e o fator de correção teórico (FCT), determinado teoricamente a partir do número de carbonos ativos (C*). Para o cálculo do fator de correção teórico (FCT), primeiramente, definiu-se um éster, que foi utilizado como referência, sendo que este éster recebe arbitrariamente o valor da unidade. A partir disso, calcula-se a porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila), bem como do éster a ser determinado. Desta forma, tem-se:

$$F_{CT} = \frac{P_r}{P_x} \quad (7)$$

sendo que:

P_r = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto de referência (estereato de etila);

P_x = porcentagem mássica de carbonos ativos do composto analisado.

Considerando o ácido palmítico como exemplo, tem-se: para o composto de referência a MM estereato de etila = 312,50 g/gmol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C*) = 228,20 g/gmol. Assim, para a massa molar de 312,50 g/gmol do composto de referência (100%), a porcentagem de carbonos ativos (228,20 g/gmol) neste composto corresponderá a 73,03%. Para o ácido palmítico a MM ácido palmítico = 284,48 g/gmol, sendo que a massa de carbonos ativos (Massa de C*) = 204,19 g/gmol.

Assim, para a massa molar de 284,48 g/gmol do ácido palmítico (100%), a porcentagem de carbonos ativos (204,19 g/gmol) no ácido palmítico corresponderá a 71,78%. Portanto, o fator de correção teórico obtido será:

$$F_{ct} = \frac{73,03\%}{71,78\%} = 1,0174 \quad (8)$$

Repetiu-se o mesmo procedimento para o cálculo do fator de correção teórico dos outros componentes presentes na amostra. Além disso, de acordo com Visentainer e Franco (2006), os componentes injetados são ésteres metílicos/etílicos e para convertê-los para ácido graxo é necessário calcular o fator de conversão. O objetivo disto é corrigir a resposta diferencial do detector entre um éster metílico/etílico e o seu ácido graxo correspondente. Para isso, utilizou-se seguinte relação:

$$F_{CEA} = \frac{MM_{éster}}{MM_{ácido\ graxo}} \quad (9)$$

sendo que:

$MM_{éster}$ = massa molar do éster metílico/etílico (g/gmol);

$MM_{ácido\ graxo}$ = massa molar do ácido graxo (g/gmol).

A partir da determinação destes parâmetros foi possível calcular a massa de ácido graxo na amostra, bem como a massa de éster metílico/etílico. Assim, para o cálculo da massa de ácido graxo na amostra utilizou-se da seguinte relação:

$$M_x = \frac{A_x \cdot M_p \cdot F_{CT}}{A_p \cdot F_{CEA} \cdot M_a} \quad (10)$$

sendo que:

M_x = massa do ácido graxo x na amostra analisada em mg/g de lipídios totais;

M_p = massa do padrão interno em mg;

M_a = massa de lipídios totais em g;

A_x = área no cromatograma relativa ao ácido graxo x na amostra analisada;

A_p = área no cromatograma relativa ao padrão interno na amostra analisada;

F_{CT} = fator de correção teórico;

F_{CEA} = fator de conversão de éster metílico/etílico para ácido graxo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 1 - EXTRAÇÃO DO ÓLEO

IV. 1. 1 - Extração via soxhlet

A Figura 10 mostra o rendimento em óleo de cada parte do grão e, também, do grão inteiro. Pode-se verificar que quase todo o óleo da semente do pinhão manso está alojado no albúmen e que a casca influencia muito pouco na quantidade total de óleo.

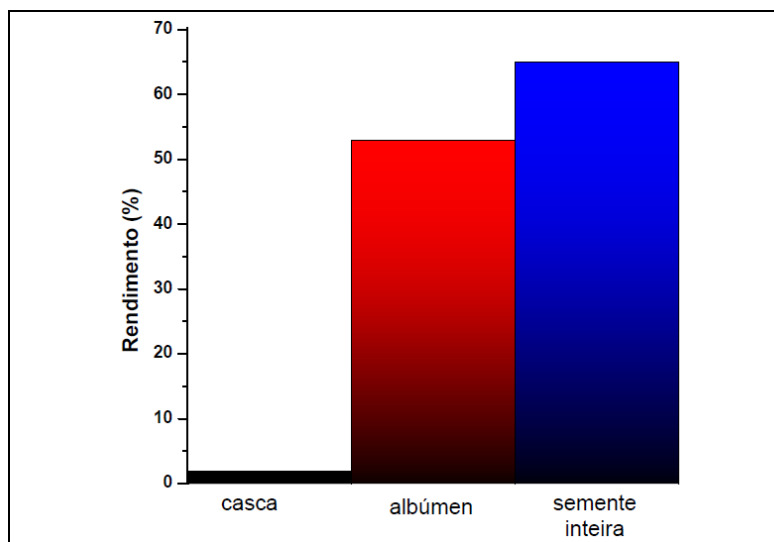


Figura 10 - Rendimento em óleo para cada parte do grão de pinhão manso.

IV. 1. 2 - Extração mecânica em prensa de pequeno porte

A utilização dos grãos de pinhão manso inteiros trouxe uma série de problemas operacionais para o equipamento de pequeno porte, tais como travamentos, entupimentos, longos tempos de extração, mesmo para pequenas quantidades de grãos, além de um grande aquecimento da prensa e de pouca quantidade de óleo extraído dos

grãos. Isto pode ter ocorrido, principalmente, devido à influência que a dureza da casca do pinhão manso exerce no processo de extração, intensificando significativamente o atrito da massa com as peças internas da prensa, o que pode levar ao travamento e até mesmo à quebra de partes do equipamento. Por outro lado, seria esperada uma maior facilidade na extração do óleo ao se utilizar apenas o albúmen, pois como mostrado na Figura 10, quase a totalidade do óleo do grão está alojado no mesmo, embora este não apresente dureza. Porém, esta expectativa não se confirmou, pois os ensaios utilizando apenas o albúmen ocasionaram um problema, o seu não esmagamento. A extração mecânica é uma extração física, ou seja, é necessário que exista um atrito entre as peças do equipamento e o grão em questão. Como o albúmen é macio e apresenta plasticidade, este atrito não ocorreu. Desta forma, foi gerada apenas uma massa de consistência plástica, não havendo a extração de nenhuma quantidade de óleo. A solução encontrada foi triturar as sementes, antes de introduzi-las no equipamento. Assim, a partir deste procedimento foi possível operar o equipamento e realizar a extração do óleo contido no grão de forma adequada.

IV. 1. 3 - Extrações com grãos pré-aquecidos

Os grãos de pinhão manso foram submetidos a um pré-aquecimento, nas temperaturas de 25 °C, 30 °C e 60 °C, antes de serem submetidos ao processo de extração do óleo em prensa mecânica. O pré-aquecimento foi realizado por um tempo suficiente para obter massa constante para cada amostra. A Figura 11 apresenta o rendimento em óleo alcançado quando as amostras de grãos foram pré-tratadas.

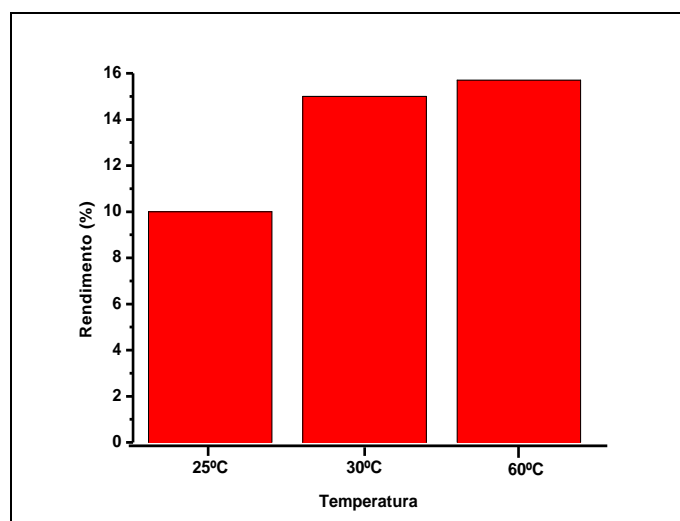


Figura 11 - Rendimento em óleo em função da temperatura de pré-aquecimento dos grãos de pinhão manso.

Pode-se verificar um aumento significativo no rendimento em óleo quando se eleva a temperatura de pré-aquecimento dos grãos de 25 °C para 30 °C, passando de 10% para 15% de rendimento, respectivamente. Já quando a temperatura de pré-aquecimento foi aumentada a 60 °C, o aumento observado no rendimento em óleo foi bem pequeno não alcançando 16% para esta condição.

IV. 1. 4 - Extrações em prensa pré-aquecida

A Figura 12 apresenta o rendimento em óleo em função da temperatura de pré-tratamento do grão de pinhão manso, para a extração em prensa pré-aquecida. O pré-aquecimento da prensa é realizado com o processamento de girassol.

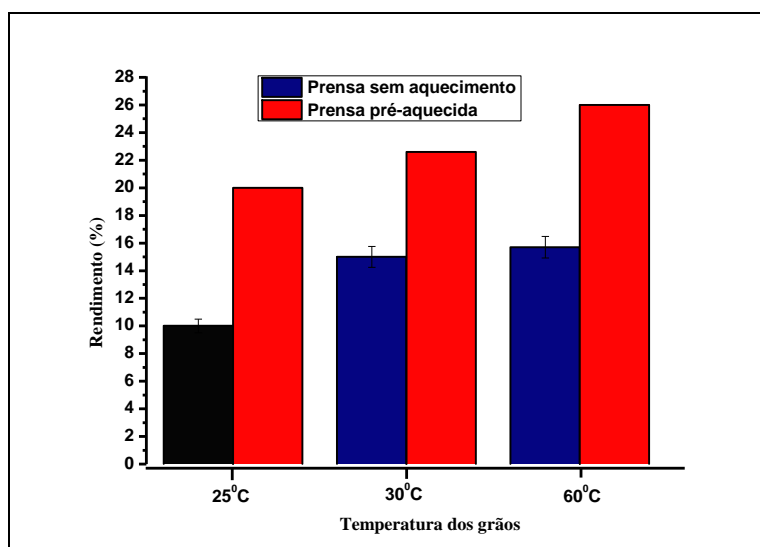


Figura 12 - Comparação entre os rendimentos em óleo em função da temperatura de pré-tratamento do grão de pinhão manso e do aquecimento da prensa.

A curva apresentada na Figura 12 mostra que, quando a prensa é sujeita a um pré-aquecimento e quando são utilizados grãos também pré-aquecidos, o rendimento em óleo tem um aumento significativo, quando comparado aos resultados obtidos utilizando-se a prensa sem aquecimento prévio. Pode-se inferir que o aquecimento das sementes, juntamente com o aquecimento da prensa, expõe o óleo presente no interior do grão facilitando assim sua extração. Além do aumento no rendimento em óleo observou-se, ainda, uma maior facilidade na operação do equipamento e uma diminuição significativa dos problemas operacionais apresentados anteriormente.

Para efeito de comparação foi realizada a extração química com solvente do óleo de pinhão manso, seguindo o procedimento descrito no item III.1. Assim, utilizando-se o processo de extração com solvente foi obtido um rendimento em óleo de

65%. Este resultado está de acordo com o rendimento em óleo de 64,16% obtido por Araújo et al. (2006), utilizando a mesma metodologia.

Assim, quando se comparam os rendimentos obtidos com a extração mecânica e com a extração química, observa-se que a quantidade em óleo obtida na extração química com solvente é muito superior ao obtido com a extração mecânica. Esta constatação provavelmente deve-se ao fato desta se tratar de uma extrusora de porte pequeno e não ter sido projetada para operar com grãos que apresentem as características de dureza da casca apresentadas pelo pinhão manso. Por outro lado, na extração química o solvente hexano penetra totalmente no interior do grão de pinhão manso atingindo e retirando quase que todo o óleo contido em seu interior.

IV. 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO

A Figura 13 apresenta o índice de acidez em cada parte constituinte do grão, bem como o índice de acidez no grão inteiro do pinhão manso, extraído com o extrator tipo soxhlet.

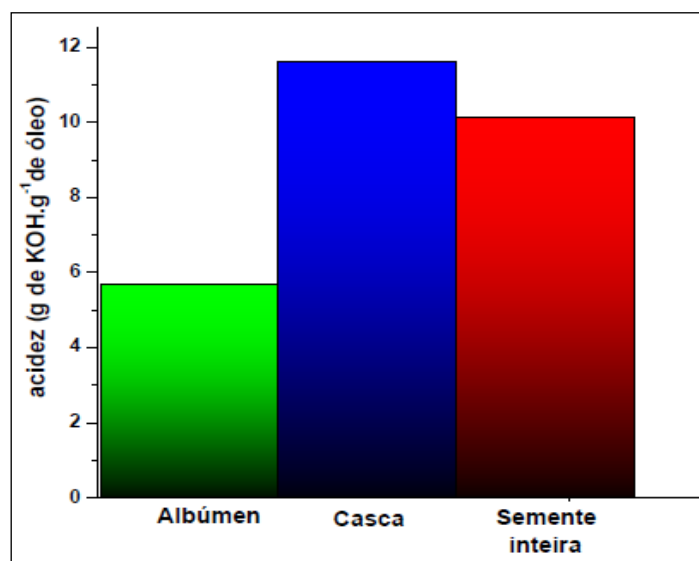


Figura 13 - Índice de acidez dos componentes do grão de pinhão manso.

O óleo de pinhão manso extraído na prensa mecânica de pequeno porte do departamento de engenharia química, em temperatura ambiente, apresentou valores de índice de acidez de 12,36 mg KOH/g de óleo. Esse valor de acidez é maior que o obtido na extração química com solvente realizada em soxhlet, que foi de 10,35 mg KOH/g de óleo. Por outro lado, o valor do índice de acidez é próximo ao observado para o óleo extraído da casca (11,55 mg KOH/g de óleo), indicando que a mesma pode ser a grande

responsável pela elevada acidez do óleo de pinhão manso. Deve ser levado em consideração, conforme discutido anteriormente, que a elevada dureza da casca do grão de pinhão manso dificulta a extração elevando em demasia a temperatura do meio, o que, provavelmente, contribui para a degradação do óleo. Além disso, a casca fica exposta a todo tipo de contato externo, como chuva, sol e umidade, entre outras. Assim, o armazenamento inadequado do grão também contribuirá para a degradação do óleo obtido da casca de pinhão manso.

IV. 2. 1 - Avaliação da acidez em relação à temperatura de pré-aquecimento

A Figura 14 mostra a influência da temperatura de pré-aquecimento do grão de pinhão manso no índice de acidez do óleo obtido.

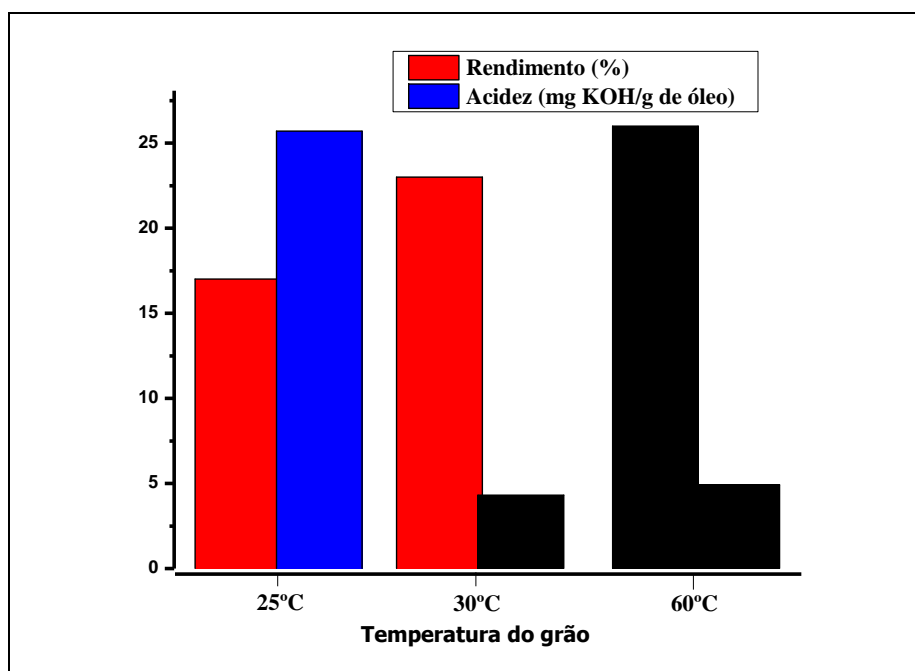


Figura 14 - Variação do índice de acidez do óleo em função da temperatura de pré-aquecimento do grão de pinhão manso.

Como pode ser verificado na Figura 14, promover o pré-aquecimento do grão antes da extração e também o pré-aquecimento da prensa, além de proporcionar o aumento do rendimento em óleo, proporciona a diminuição do índice de acidez do óleo obtido. O aquecimento prévio do grão e do equipamento proporcionam uma maior acessibilidade aos bolsões de óleo do grão e diminui o tempo de residência do mesmo no interior do equipamento, facilitando a sua extração, o que ocorre em condições

menos agressivas, acarretando menor degradação do óleo e, conseqüentemente, e diminuição do índice de acidez. Por outro lado, o aumento da temperatura de pré-aquecimento de 30 °C para 60 °C não leva a uma variação significativa no índice de acidez do óleo.

IV. 2. 2 - Teor de umidade

A umidade do óleo de pinhão manso foi determinada utilizando-se o método de Karl Fischer. Assim, a análise indicou um teor de água no óleo de 0,02%. Este teor de água é praticamente desprezível e pode não influenciar de forma significativa a degradação do óleo durante o seu armazenamento e, além disso, segundo Park *et al.* (2010), teores de até 5% de água no óleo podem ser desprezados para as reações de esterificação.

IV. 2. 3 - Reologia

A Figura 15 mostra a variação da viscosidade do óleo em função da temperatura de análise.

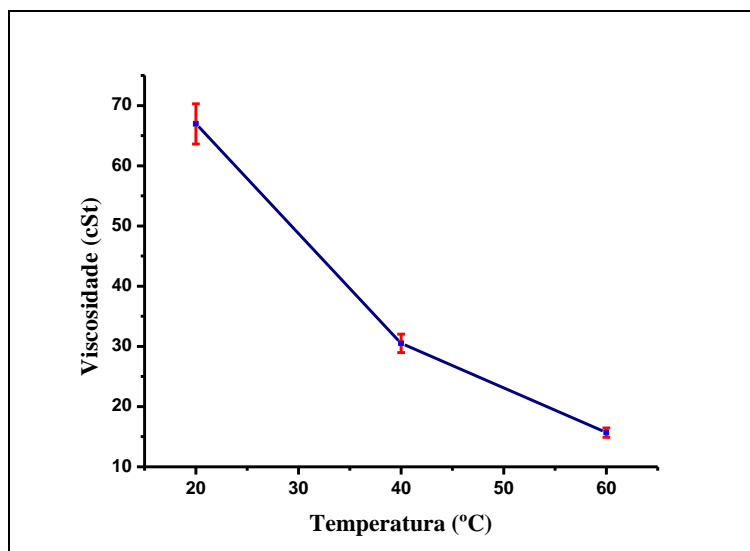


Figura 15 – Variação da viscosidade em função da temperatura de análise do óleo.

A partir da Figura 15 é possível verificar que a viscosidade do óleo bruto de pinhão manso diminuiu com o aumento da temperatura de análise. Para as análises realizadas a 20 °C a viscosidade média assume valores próximos a 70 cSt, para 40 °C a viscosidade é de 30 cSt, chegando aos 5 cSt a 60 °C. O valor de 30 cSt a 40 °C é

compatível com os valores relatados na literatura para óleo bruto de pinhão manso, sendo 27,37 cSt, conforme relatado por Melo *et al.* (2007), 30,7 cSt, segundo Oliveira *et al.* (2007), e 31,5 cSt, apresentado em Brasil (1985).

IV. 2. 4 - Determinação da composição em ácidos graxos e massa molar do óleo

A composição em ácidos graxos presentes nas amostras de óleo bruto de pinhão manso é apresentada na Figura 16. Verifica-se que há uma predominância dos ácidos oléico (43%) e linoléico (37%). Estes valores são praticamente os mesmos observados por Bicudo *et al.* (2007). Além disso, a composição em ácidos graxos é muito próxima aos valores relatados por outros autores (ACHTEN *et al.*, 2008, MELO *et al.*, 2007, PEREIRA *et al.*, 2008, AKINTAYO, 2003, KANDPAL e MADAN, 1994).

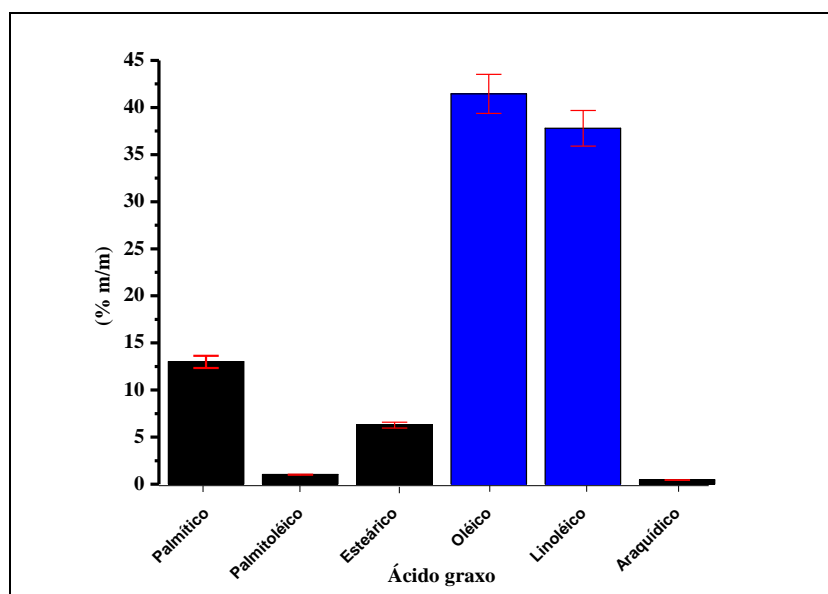


Figura 16 – Composição em ácidos graxos do óleo de pinhão manso bruto.

Além desses ácidos graxos mais comuns, também, foram observadas porcentagens pequenas dos ácidos graxos linolênico (CARVALHO *et al.*, 2007) e araquídico (TIWARI *et al.*, 2007).

A partir da composição em ácido graxo obtida para o óleo bruto analisado foi determinada a massa molar do óleo de pinhão manso utilizando-se a equação (6). Assim, o valor encontrado para a massa molar do óleo bruto de pinhão manso foi de 830,14 g/gmol.

IV. 3 - REAÇÕES SIMULTÂNEAS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

IV. 3. 1 - Influência da temperatura

A Figura 17 apresenta a influência da temperatura sobre o rendimento em ésteres etílicos, para as reações realizadas utilizando-se razão molar álcool:óleo de 20:1, velocidade de agitação de 800 rpm e 1% de ácido clorídrico. Pode-se verificar que para a reação realizada a temperatura a 100 °C obteve-se o rendimento em ésteres etílicos mais alto (65%), em 3 horas de reação, que é muito superior aos valores observados para as temperaturas de 75 °C e 150 °C. Cabe ressaltar que o comportamento para a curva obtida a 100 °C indica que rendimentos ainda maiores podem ser obtidos, considerando-se tempos de reação superiores a 3 h, pois para este tempo o equilíbrio da reação ainda não havia sido alcançado. Portanto, a temperatura de reação de 100 °C foi tomada como padrão para a realização das reações de transesterificação e esterificação simultâneas. Por outro lado, acredita-se que o rendimento mais baixo em ésteres etílicos, observado para a temperatura de 75 °C, seja devido à menor velocidade de reação nesta condição, como mostra o comportamento da curva de rendimento em função da temperatura. Para a temperatura mais alta de 150 °C, em condições de pressão autógena, a fração de álcool na fase vapor é bastante elevada, o que conduziria a um menor contato entre as fases, acarretando, apesar de uma velocidade inicial de reação alta, rendimento em ésteres etílicos menores do que o observado para a temperatura de 100 °C.

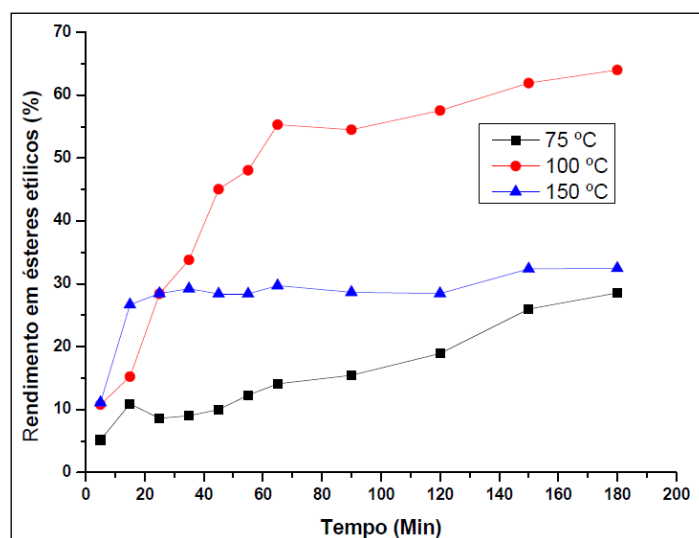


Figura 17 - Influência da temperatura sobre o rendimento em ésteres etílicos, para reações realizadas com razão molar 20:1, 1% de catalisador HCl e velocidade de agitação de 800 rpm.

Após a determinação da melhor temperatura para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação, realizou-se, também, o estudo da influência da combinação entre catalisador ácido e alcoóis no rendimento em ésteres. Assim, a Figura

18 apresenta os resultados obtidos neste estudo, para as reações realizadas utilizou-se razão molar álcool:óleo de 20:1, velocidade de agitação de 800 rpm e 1% de catalisador.

Os resultados apresentados na Figura 18 mostram que as combinações metanol/ácido clorídrico e etanol/ácido clorídrico foram as combinações que apresentaram os menores rendimentos em ésteres, mesmo com a reatividade do HCl sendo maior do que a do ácido sulfúrico, entretanto, o ácido sulfúrico aparentemente disponibiliza mais hidrogênios para a reação, resultando assim resultados mais eficientes. Já as combinações do etanol e do metanol com o ácido sulfúrico mostraram rendimentos em ésteres superiores. As curvas de rendimento em ésteres para as reações utilizando ácido sulfúrico são bem semelhantes, entretanto, a reação utilizando o metanol parece alcançar o equilíbrio por volta de 90 minutos, enquanto que para a reação utilizando o etanol ainda existe uma tendência de aumento no rendimento em ésteres. Esta reação mostrou rendimento em ésteres próximo a 85% para 120 minutos de reação.

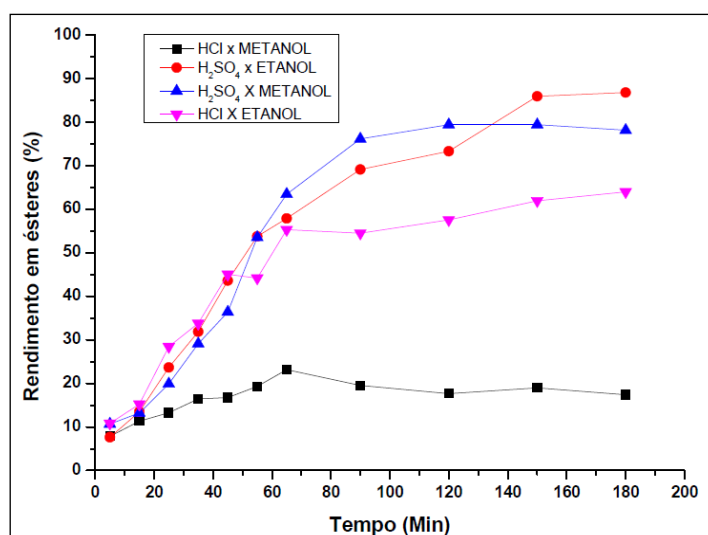


Figura 18 - Influência da combinação entre catalisador ácido e álcoois no rendimento em ésteres, para as reações realizadas com razão molar 20:1, 1% de catalisador, velocidade de agitação de 800 rpm e temperatura de 100 °C.

IV. 3. 2 - Influência do álcool

A Figura 19 mostra o rendimento em ésteres em função do tempo de reação, para o metanol e o etanol, utilizando-se a temperatura de 100 °C, razão molar álcool:óleo de 20:1, velocidade de agitação de 800 rpm e 1% de ácido sulfúrico.

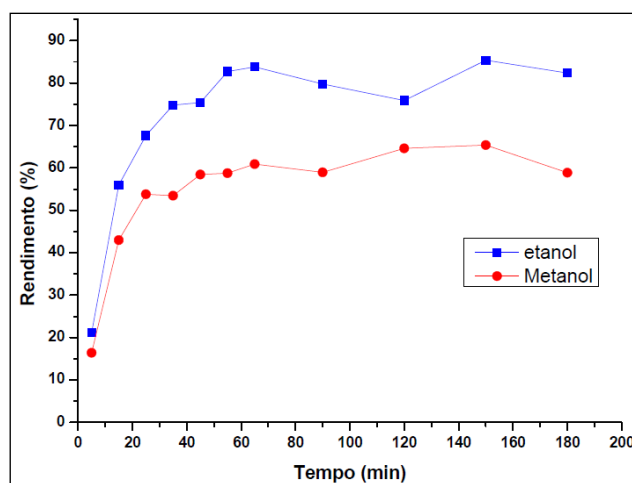


Figura 19 - Rendimento em ésteres em função do álcool, para as reações realizadas na temperatura de 100 °C, com razão molar álcool:óleo de 20:1, velocidade de agitação de 800 rpm e 1% de ácido sulfúrico.

Os resultados obtidos mostram que a escolha do álcool é relevante para as reações com o óleo bruto de pinhão manso. Assim, pode ser observado na Figura 21 que a utilização de etanol levou a um rendimento em ésteres superior ao obtido com metanol. Isto mostra a potencialidade de utilização do etanol para as reações de transesterificação e esterificação simultâneas. Cabe ressaltar que no Brasil o etanol é majoritariamente obtido de cana-de-açúcar, portanto, de biomassa renovável, compondo uma rota verde.

Para justificar o comportamento observado é possível supor que, pelo fato do etanol possuir uma maior pressão de vapor do que o metanol, a quantidade de metanol presente na fase vapor é maior que a quantidade de etanol, fazendo com que haja menor quantidade de metanol presente na fase oleosa, levando a um menor rendimento de ésteres durante a reação, assim como uma menor velocidade de reação. De fato, corroborando esta hipótese, a Figura 20 mostra a variação da pressão do reator com o tempo de reação, no qual é possível verificar um aumento significativo da pressão interna do reator quando foi utilizado o metanol, além desta ser muito maior do que a observada para o etanol, o que indica uma maior vaporização deste reagente no meio. Por outro lado, a pressão interna do reator permaneceu praticamente constante com o tempo de reação quando etanol foi utilizado nas reações de transesterificação e esterificação simultâneas.

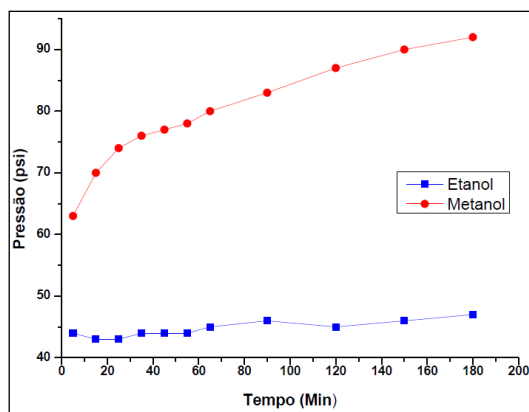


Figura 20 - Variação da pressão autógena do reator, durante a reação realizada a 100 °C, com razão molar 20:1, 1% de H₂SO₄ e velocidade de agitação de 800 rpm.

IV. 3. 3 - Influência do teor de água no etanol

A fim de verificar a influência que a água pode ocasionar no rendimento em ésteres, as reações simultâneas de transesterificação e esterificação foram realizadas com etanol 99,5% e 95,5%, utilizando 1% de ácido sulfúrico, velocidade de agitação de 800 rpm, temperatura de 100 °C e razão molar álcool:óleo de 20:1. A Figura 21 apresenta o rendimento em ésteres em função do tempo de reação, para o etanol contendo diferentes teores de água.

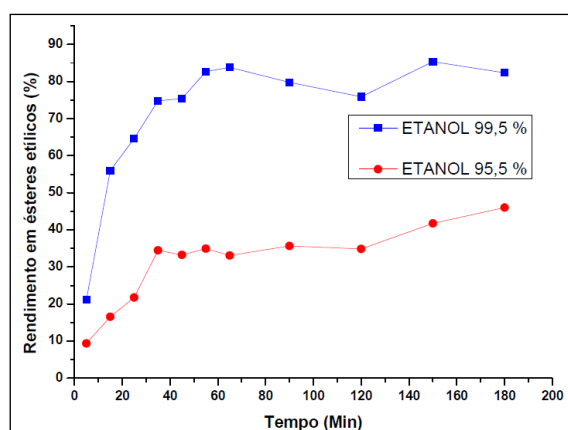


Figura 21 - Rendimento em ésteres para etanol com diferentes teores de água. Condições reacionais: razão molar 20:1, 1% de H₂SO₄, agitação 800 rpm e temperatura de 100 °C.

A queda dos rendimentos em ésteres com o aumento da concentração de água na reação é provavelmente uma consequência do declínio da força do ácido devido à forte solvatação de prótons pelas moléculas de água presentes no meio (LIU *et al.*, 2006). Desta forma, o excesso de água leva a uma diminuição da velocidade de reação, além de acarretar baixo rendimento em ésteres, pois a reação é reversível e tem como produto água.

IV. 3. 4 - Influência da agitação

A Figura 22 apresenta os rendimentos em ésteres etílicos obtidos nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação com o óleo bruto de pinhão manso em função da velocidade de agitação, utilizando-se razão molar álcool:óleo de 20:1, velocidade de agitação de 800 rpm, temperatura de 100 °C e 1% de ácido sulfúrico.

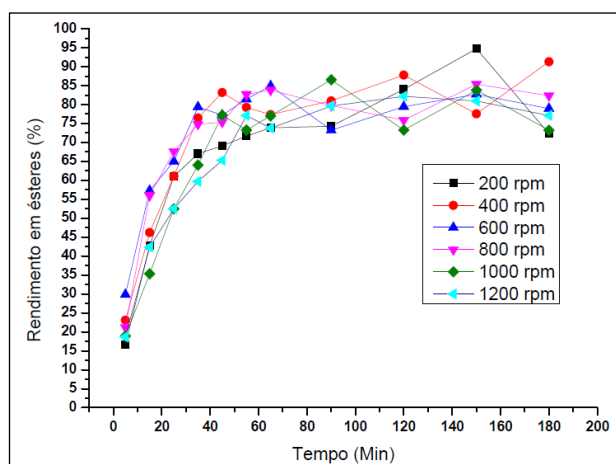


Figura 22 - Rendimento em ésteres em função da velocidade de agitação, para as reações realizadas com razão molar 20:1, 1% de H₂SO₄ e temperatura de 100 °C.

A partir das curvas apresentadas na Figura 22 é possível observar que o rendimento médio em ésteres alcançado, independente da velocidade de agitação, sempre está acima dos 65% entre 80 minutos e 140 minutos de reação. Além disso, para velocidades de agitação acima de 800 rpm nota-se que há uma queda acentuada no rendimento em ésteres com o tempo de reação. Segundo Park *et al.* (2010), a água formada como produto de reação inibe severamente a esterificação, além de promover a emulsificação do meio, o que pode ter colaborado para a queda acentuada observada no rendimento em ésteres.

O rendimento médio em ésteres em função da velocidade de agitação é apresentado na Figura 23.

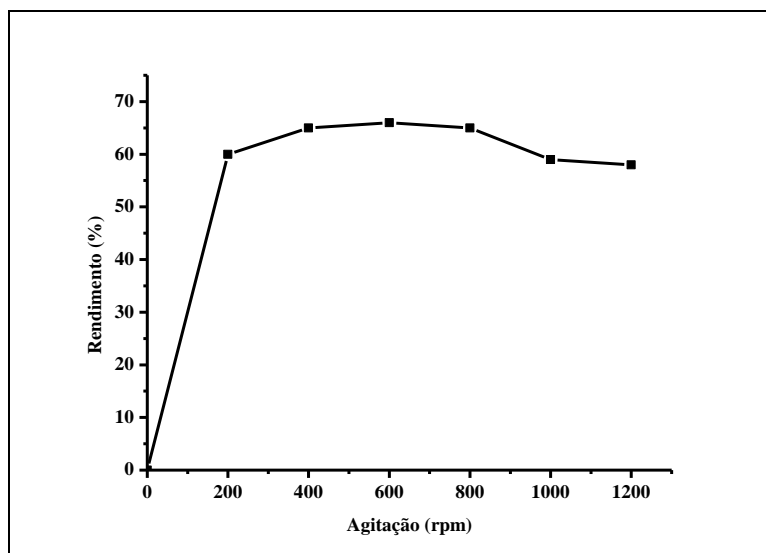


Figura 23 - Rendimento médio em ésteres em função da velocidade de agitação, para as reações realizadas com razão molar 20:1, 1% de H_2SO_4 e temperatura de 100 °C.

Para a curva apresentada na Figura 23 observa-se que entre os 400 rpm e 800 rpm já existe uma tendência à estabilização na reação, podendo-se admitir que a limitação à transferência de massa seja mínima nesta faixa de velocidade de agitação. Assim, é possível assumir que a velocidade de agitação mínima de 400 rpm seria a mais adequada para as reações de transesterificação e esterificação simultâneas do óleo de pinhão manso em uma única etapa, pois, aparentemente a miscibilidade e a homogeneidade do sistema atingem a condição de minimização da resistência a transferência de massa no meio reacional. Por outro lado, conforme discutido anteriormente, as velocidades de agitação superiores a 800 rpm podem promover uma maior emulsificação do meio reacional, o que acarretaria diminuição do rendimento em ésteres.

IV. 3. 5 – Influência da razão molar álcool:óleo

A Figura 24 apresenta os rendimentos médios em ésteres etílicos obtidos em função da razão molar álcool:óleo, para as reações realizadas com o ácido clorídrico e com o ácido sulfúrico, utilizando 1% de catalisador, velocidade de agitação de 800 rpm e temperatura de 100 °C.

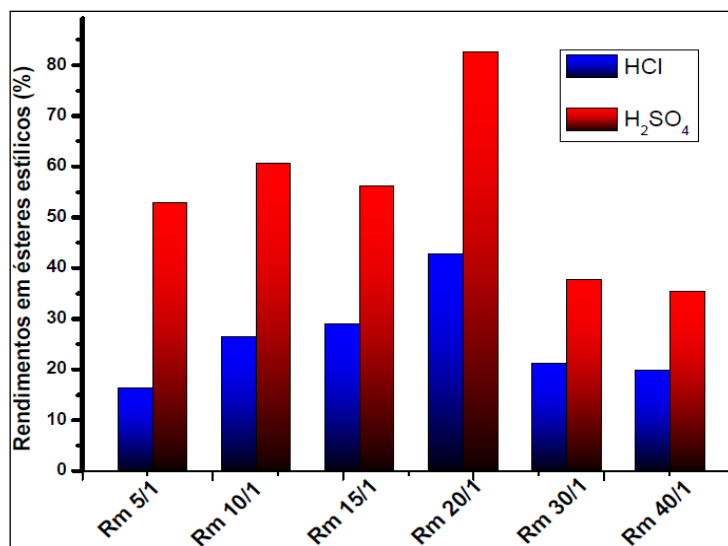


Figura 24 - Comparação dos rendimentos médios em ésteres em função do tipo de catalisador e da razão molar álcool:óleo (Rm), para as reações realizadas utilizando 1% de catalisador, velocidade de agitação de 800 rpm e temperatura de 100 °C.

Como as reações de transesterificação e esterificação são reações de equilíbrio, então, para deslocar este equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; e utilizar um excesso de um dos reagentes, no caso o álcool, a fim de se alcançar altos rendimentos finais em ésteres. Desta forma, espera-se que o rendimento em ésteres aumente com a razão molar álcool:óleo. No entanto, uma quantidade excessiva de álcool no meio reacional pode levar a uma emulsificação e, então, diminuição no rendimento em ésteres. Portanto, torna-se necessário buscar a razão álcool:óleo que leve a um rendimento máximo em ésteres.

Independentemente da razão molar álcool:óleo utilizada nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação, observa-se na Figura 24, que o rendimento em ésteres quando se utiliza ácido sulfúrico é sempre maior do que com ácido clorídrico. Tal constatação mostra, aparentemente, uma maior sensibilidade do HCl à água presente no meio e possivelmente uma menor atividade do próton, devido a uma maior solvatação pela água presente, no ataque à carbonila em relação ao ácido sulfúrico. Além disso, é possível verificar que os rendimentos em ésteres mais altos são obtidos para a razão molar álcool:óleo de 20:1. A partir da razão molar 30:1 existe uma queda considerável no rendimento em ésteres, independentemente do catalisador utilizado, o que pode ser devido à emulsificação do meio, como discutido anteriormente.

IV. 3. 6 - Influência da quantidade de catalisador

A Figura 25 apresenta o rendimento em ésteres etílicos em função da quantidade de catalisador, para as reações utilizando razão molar álcool:óleo 20:1, temperatura de 100 °C e velocidade de agitação de 800 rpm.

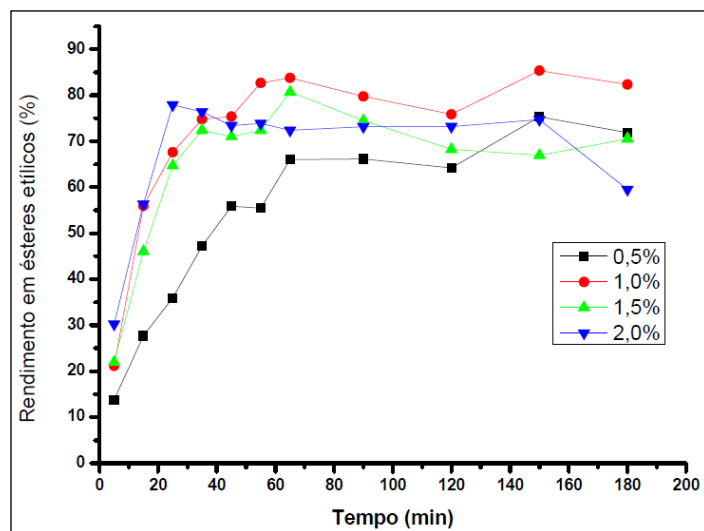


Figura 25 - Rendimentos em ésteres etílicos em função da quantidade de catalisador H_2SO_4 , para a reação utilizando razão molar álcool:óleo de 20:1, temperatura de 100 °C e velocidade de agitação de 800 rpm.

As curvas de rendimento em ésteres etílicos em função da quantidade de catalisador apresentadas na Figura 25 mostram que uma pequena quantidade de catalisador (0,5%) leva a velocidades de reação mais baixas, evidenciada pela menor inclinação da curva correspondente. Nota-se, então, que o aumento na quantidade de catalisador leva a um aumento da velocidade de reação. Assim, quando se utiliza 2% de catalisador, verifica-se uma cinética inicial com um rendimento maior em tempos de reação curtos, mas que atinge um patamar em valores inferiores aos teores de catalisador intermediários. Porém, após a retirada das amostras para 2% de catalisador encontrou-se um “material verde” depositado no fundo dos tubos de ensaio, conforme apresentado na Figura 26. Isto pode ter ocorrido devido, provavelmente, ao ataque do ácido às paredes do reator. Assim, a utilização de quantidades mais altas de catalisador podem atacar o reator, afetar a segurança e o desempenho da reação, não sendo, portanto, adequada.

Além disso, pode-se assumir que até os 65 minutos de reação a cinética observada para os teores de catalisador intermediários de 1 e 1,5% são semelhantes, embora o rendimento em ésteres seja um pouco maior para 1% de catalisador em tempos mais altos, atingindo o maior teor em éster na condição de equilíbrio de reação.

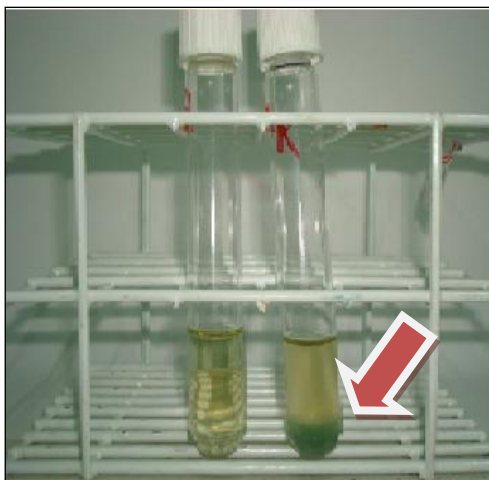


Figura 26 - Resíduo encontrado após a reação simultânea com 2% de catalisador.

A comparação entre os rendimentos médios em ésteres alcançados, em função da quantidade de catalisador, e os catalisadores avaliados é apresentada na Figura 27. Para todas as reações, o ácido sulfúrico demonstrou ser o catalisador que alcançou os melhores resultados, com rendimentos em ésteres etílicos duas vezes superiores, quando comparadas ao ácido clorídrico. Além disso, pode-se verificar que a utilização de um teor de 1% de catalisador levou ao rendimento mais alto em ésteres, alcançando aproximadamente 85% para o ácido sulfúrico. Tais resultados indicam a grande vantagem em se utilizar o H_2SO_4 como catalisador para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação, principalmente, pelo seu desempenho, baixo custo e grande disponibilidade.

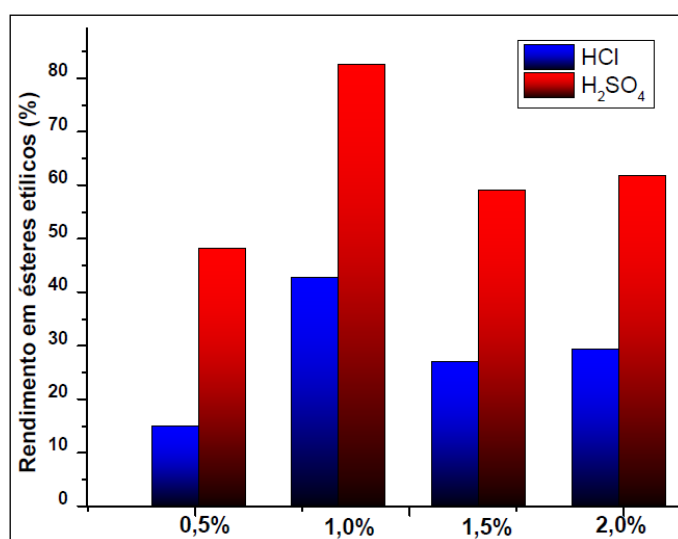


Figura 27 - Rendimentos médios alcançados em função da quantidade de catalisador, para a reação realizada com razão molar 20:1, agitação 800 rpm e temperatura de 100 °C.

IV. 3. 7 - Influência da pressão

A Figura 28 mostra o rendimento em ésteres etílicos em função da pressão do reator, para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação utilizando 1% de catalisador (H_2SO_4), velocidade de agitação de 800 rpm, temperatura de 100 °C e razão molar álcool:óleo de 20:1. Também foi realizada a reação em balão de vidro, para efeito de comparação dos sistemas reacionais.

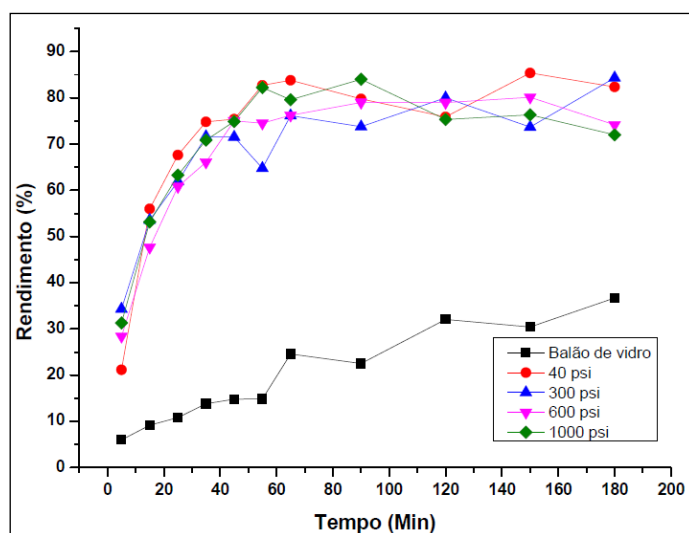


Figura 28 - Rendimento em ésteres etílicos em função da pressão do reator, para a reação realizada a 100 °C, com razão molar álcool:óleo de 20:1, 1% de H_2SO_4 e velocidade de agitação de 800 rpm.

Os resultados apresentados na Figura 28 mostram que o rendimento em ésteres obtidos utilizando o balão de vidro como reator é bem menor, quando comparado às reações que foram realizadas em reator fechado. Nas reações realizadas no balão de vidro o rendimento em ésteres não superou 40%. Além disso, verifica-se uma velocidade de reação muito mais baixa para este sistema. Acredita-se que, como a reação ocorreu a 100 °C em um reator de vidro, mesmo utilizando-se um condensador, a fim de minimizar a perda de álcool por evaporação, a quantidade de álcool perdida pelo sistema pode ter sido significativa, alterando o equilíbrio do sistema reacional, levando aos baixos rendimentos em ésteres e velocidade de reação.

Nas reações que ocorreram no reator Parr, com pressão inicial estabilizada em torno de 40 psi (pressão autógena), verifica-se pelas curvas apresentadas na Figura 28 que a utilização de pressões controladas de 300 psi, 600 psi e 1000 psi conduzem a rendimentos em ésteres bastante semelhantes, principalmente, até os primeiros 55 minutos de reação. Assim, verifica-se que o aumento da pressão do reator para as

reações simultâneas de transesterificação e esterificação não acarreta variação significativa no rendimento em ésteres etílicos neste sistema fechado.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou alguns parâmetros envolvidos na extração do óleo de pinhão manso e nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo bruto. Os resultados obtidos indicam que o elevado índice de acidez do óleo de pinhão manso extraído por prensagem sofre uma grande contribuição da casca do grão. Além disso, verificou-se que a quantidade do óleo extraído por solvente é muito superior à extração mecânica. Contudo, verifica-se que o pré-aquecimento do grão a 30 °C, juntamente com o pré-aquecimento da prensa, proporciona um aumento significativo do rendimento em óleo, que alcançou os 22,5%.

O índice de acidez do óleo de pinhão manso foi de 12,58 mg de KOH/g de óleo. Nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação, o rendimento alcançado em ésteres etílicos foi superior aos 85%, demonstrando claramente a potencialidade de utilização deste processo para a obtenção de ésteres etílicos, visando à produção de biodiesel. Entre os dois catalisadores analisados, 1% de ácido sulfúrico levou aos rendimentos mais altos em ésteres, na temperatura de 100 °C. Além disso, a faixa de velocidade de agitação do sistema reacional que levou à minimização da resistência à transferência de massa no meio foi de 400 a 800 rpm. A razão molar álcool:óleo de 20:1 conduziu aos rendimentos em ésteres mais altos utilizando-se etanol alcançando valores superiores a 85%. Verificou-se, também, que a água apresenta papel decisivo nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação, pois o aumento do teor de água no meio reacional acarreta diminuição significativa no rendimento em ésteres, reduzindo seu rendimento em mais de 50%. Por fim, o aumento da pressão tem pouca influência no rendimento em ésteres etílicos em reatores fechados, mas a perda de

álcool por evaporação do meio em sistemas abertos leva a uma diminuição significativa, pois neste caso o rendimento máximo alcançado foi de 35% em ésteres, comparados aos 85% obtidos no sistema fechado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Analisar a evolução do índice de acidez em função do tempo de reação.

Buscar retirar a água do sistema fechado.

Realizar um planejamento experimental, a fim de encontrar o parâmetro que mais influencia nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação.

Testar catalisadores sólidos para as reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo bruto de pinhão manso.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

- ACHTEN, W. M. J., VERCHOT, L., FRANKEN, Y. J., MATHIJS, E., MUYS, B., SINGH, V. P., Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*. 2008, Vol. 32, p. 1063-1084.
- AKINTAYO, E. T., 2003, “Characteristics and composition of Parkia biglobbosa and Jatropha curcas oils and cakes”, *Bioresource Thecnology*, V. 92, 3, pp. 307-310.
- ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro, Jossyl de Souza Peixoto e Luiz Renan Neves de Pinho. Rio de Janeiro. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1976. p. 961. Tradução de Organic Chemistry.
- ARAÚJO, F. D. S., MOURA, C. V. R., CHAVES, M. H., Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas L.*), 2006, disponível em <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/publicacoes/II_Congresso/producao/Caracterizaxo_do_xleo_e_Biodiesel.pdf>, acessado em 2011.
- BAUMGARTNER, T. R. S., Cultivo e Extração de Óleo das Microalgas *Scenedesmus sp.* e *Spirulina sp.* para a Síntese de Ésteres Visando à Produção de Biodiesel. 2012. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá.
- BERG, J. M., TYMOCZKO, J. L., STRYER, L., 2002, *Biochemistry*. 5th edition. New York: W H Freeman; 2002.
- BERRIOS, M., MARTÍN, M. A., CHICA, A. F., MARTÍN, A., Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal*. 2010, Vol. 160, p. 473-479.

- BICUDO, T.C., FREIRE, L.M.S., ALBUQUERQUE, A. R., DANTAS, M.B., VASCONCELOS, A. F. F., ROSENHAIM, R., SANTOS, E.M.G., SOUZA, A.G., 2007, “Estabilidade e tempo de indução oxidativa do óleo de pinhão manso para produção de biodiesel”, II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, disponível em www.biodiesel.gov.br, acessado em 2010.
- BLOCH, M., BOURNAY, L., CASANAVE, D., CHODORGE, J. A., COUPARD, V., HILLION, G., LORNE, D., Fatty Acid Esters in Europe: Market Trends and Technological Perspectives. *Oil & Gas Science and Technology*, 2008, Vol. 63, p. 405-417.
- BOOCOCK, D. G. B., Single-phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids. 2001, Patente Canadá, nº 238139422.
- BRASIL, 1985, Ministério da Indústria e do Comércio. Secretária de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília: STI/CIT.
- BRYANT, J. A., 1989, *Fisiologia da Semente*, Editora EPU, São Paulo, Brasil.
- CÂMARA, G. M. S., Biodiesel Brasil – Estado Atual da Arte. Disponível em: http://www.cib.org.br/biodiesel_brasil.pdf. Acesso em: 15 jun. 2011.
- CARVALHO, M., VILELA, P. S., OLIVEIRA, R. O., 2007, “Biodiesel em Minas Gerais: riscos e oportunidades”, Acessória técnica - Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de Minas Gerais (FAEMG).
- CHEN, C., CHEN, W., CHANG, C. J., SETSU, I., TU, C., SHIEH, C., Subcritical hydrolysis and supercritical methylation of supercritical carbon dioxide extraction of *Jatropha* oil. *Separation and Purification Technology*. 2010, Vol. 74, p. 7-13.
- CHEN, C., CHEN, W., CHANG, C. J., MING-LAI, SHIH., TU, C. Biodiesel production from supercritical carbon dioxide extracted *Jatropha* oil using subcritical hydrolysis and supercritical methylation. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010, Vol. 52, p. 228-234.
- CHING, J. J., KARTIKA, D. A., WU, T. Y., HIN, T. Y. Y., Biodiesel production from *jatropha* oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. *Bioresource Technology*. 2011, Vol. 102, p. 452-460.

- CHO, H. J., KIM, S. H., HONG, S. W., YEO, Y., A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. *Fuel*, 2011, Vol.93, p. 373-380.
- CHONGKHONG, S., TONGURAI, C., CHETPATTANANONDH, P., Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy*. 2009, Vol. 34, p. 1059-1063.
- DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*. 2009, Vol. 32, p. 776-792.
- DANTAS, M. B., Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (*Zea mays* L.). Dissertação de MSc – Universidade Federal do Paraíba. João Pessoa, 2006.
- DASARI, M. A., GOFF, M. J., SUPPES, G. J., Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil. *JOACS*. 2003, Vol. 80, p. 189-192
- DEMIRBAS, A., Conversion of biomass using glycerin to liquid fuel for blending gasoline as alternative engine fuel. *Energy Conversion and Management*. 2000, Vol.16, p. 1741-1748.
- EGASHIRA, C., Síntese de biodiesel a partir do óleo de pinhão manso neutralizado e etanol anidro, 2009, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá.
- EHIMEN, E. A., SUN, Z. F., CARRINGTON, C. G., Variables affecting the in situ Transesterification of microalgae lipids. *Fuel*, 2010, Vol. 89, p. 677–684.
- ENCARNAÇÃO, A. P. G., Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001, Vol. 92, p. 405-416.
- GEORGOGIANNI, K. G., KONTOMINAS, M. G., TEGOU, E., AVLONITIS, D., GERGIS, V., Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 3023-3027.
- GERPEN, J. V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. 2005, Vol. 86, p. 1097-1107.

- GHADGE, S. V., RAHEMAN, H., Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy*. 2005, Vol. 28, p. 601-605.
- GOLDEMBERG, J., Biomassa e energia. *Química Nova*. 2009, Vol. 32, p. 582-587.
- HARTMANN, L., LAGO, R.C.A., Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practices*, 1973, Vol. 22, p. 475-477.
- HU, C., HASHIMOTO, M., OKUHARA, T., MISONO, M., Catalysis by Heteropoly Compounds .XXII. Reactions of Esters and Esterification Catalyzed by Heteropolyacids in a Homogeneous Liquid-Phase Effects of the Central Atom of Heteropolyanions Having Tungsten as the Addenda Atom. *Journal of Catalysis*. 1993, Vol. 2, p. 437-448.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.
- JAIN, S., SHARMA, M. P., Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, Vol. 14, p. 3140-3147.
- KANDPAL, J. B., MADAN, M., *Jatropha curcas*: a renewable source of energy for meeting future energy needs, *Renewable Energy*. 1994, Vol. 6, p. 159-160.
- KINNEY, A. J., CLEMENT, T. E., Modifying soy bean oil for enhanced performance in biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*. 2005, Vol. 25, p. 1137-1147.
- KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P., 2006, Manual do Biodiesel. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 340p.
- KREUTZ, U. R., Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. *The American Oil Chemists' Society*. 1984, Vol. 61, p. 343-348.
- KUSDIANA, D., SAKA, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001, Vol. 80, p. 693-689.
- LIM, S., HOONG, S. S., TEONG, L. K., BHATIA, S., Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. *Bioresource Tecnology*, 2010, Vol. 101, p.7169-7172.
- LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN, J. G. Jr., Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, Vol. 245, p. 132-140.

- LU, H., LIU, Y., ZHOU, HUI., YANG, Y., CHEN, M., LIANG, B., Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers & Chemical Engineering*. 2009, Vol. 33, p. 1091-1096.
- MA, F., CLEMENTS, L. D., HANNA, M. A., The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. 1998, Vol. 41, p. 1261-1264.
- MARCHETTI, J. M., ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy*. 2008, Vol. 32, p. 892 – 895.
- MELO, J. C., BRANDER, J., CAMPOS, W., RONALDO, J. A., PACHECO, J. G. A., SCHULER, A. R. P., STRAGEVITCH, L., 2007, “Avaliação preliminar do potencial do pinhão manso para produção de biodiesel”, II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, disponível em <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/Publicacoes.html>>, acessado em 2011.
- OLIVEIRA, J. F. G., LUCENA, I. L., SABOYA, R. M. A., RODRIGUES, M. L., TORRES, A. E. B., FERNANDES, F. A. N., CAVALCANTE JR, C. L., PARENTE JR, E. S. P., Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. *Renewable Energy*. 2010, Vol.35, p. 2581-2584.
- OLIVEIRA, J., LEITE, P. M., SOUZA, L. B., S., MELLO, V. M., SILVA, E. C., RUBIM, J.C., MENEGHETTI, S. M. P., SUAREZ, P. A. Z., 2007, Óleos de *Jatropha Gossypifolia* e *Jatropha curcas* L. e seu potencial como matéria-prima para a produção do biodiesel, II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/Publicacoes.html>>, acessado em 2011.
- OPENSHAW, K., A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*. 2000, Vol. 19, p. 1-15.
- PARAWIRA, W., Biodiesel production from *Jatropha curcas*: A review. *Scientific Research and Essays*. 2010, Vol. 5, p. 1796-1808.
- PARENTE, E.J.S., 2003, Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica.

- PARK, J. Y., WANG, Z. M., KIM, D. K., LEE, J. S., Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy*. 2010, Vol. 35, p. 614-618.
- PEIXOTO, A. R., 1973, Plantas oleaginosas arbóreas, Editora Livraria Nobel, São Paulo, 284 p.
- PEREIRA, C. S., SILVA, L. M., COELHO, G. L. V., MENDES, M. F., 2008, “Avaliação da composição do óleo do pinhão manso extraído por diferentes técnicas”, Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 8p.
- PINTO, J. S. S., LANÇAS, F. M., Hidrólise do óleo de *azadirachta indica* em água subcrítica e determinação da composição dos triacilglicerídeos e ácidos graxos por cromatografia gasosa de alta resolução a alta temperatura e cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas. *Química Nova*. 2010, Vol. 33, p. 394-397.
- PISARELLO, M. L., COSTA, B. D., MENDOW, G., QUERINI, C. A., Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials: Kinetic studies and analysis of secondary reactions. *Fuel Processing Technology*. 2010, Vol. 91, p. 1005-1014.
- RAMOS, L. P., DOMINGOS, A. K., KUCEK, K. T., WILHELM, H. M., Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotechnology: Ciência e Desenvolvimento*, 2003, Vol. 31, p. 28-37.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R. M., “Transesterification of Vegetable Oils: a Review”, J. Braz. Chem. Soc., 1998, V. 9, 1, pp. 199-210.
- SEBRAE, Cartilha Biodiesel, 2007, p.1-59, disponível em: [http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf). Acesso em 20 ago. 2011.
- SHAH, S., SHARMA, A., GUPTA, M. N., Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning. *Industrial Crops and Products*. 2004, Vol. 20, p. 275-279.
- SOLOMONS, T. W. G. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996. p.554. Tradução de Organic Chemistry.
- TIWARI, A. K., KUMAR, A., RAHEMAN, H., Biodiesel production from *jatropha* oil with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*. 2007, Vol. 31, p. 569-575.

- USEPA STUDY: A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, disponível em: <http://www.pscleanair.org/programs/dieselsolutions/fuels/biodiesel_fact_sheet.pdf> Acesso em 16 nov. 2011.
- VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*. 2004, Vol. 92, p. 297–305.
- VISENTAINER, J. V., FRANCO, M. R. B., 2006, Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação, Ed. Varela, São Paulo, 120p.
- YAN, S., SALLEY, S. O., SIMON NG, K. Y., Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2009, Vol. 353, p. 203-212.
- ZHANG, J., JIANG, L., Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2008, Vol. 18, p. 8995-8998.
- ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MACLEAN, D. D., KATES, M., Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. *Bioresource Tecnology*. 2003, Vol.89, p.1-16.