

FLÁVIA ELAINE DE ANDRADE PEREIRA

**BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SEMENTES
DE *Mabea fistulifera* Mart.**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007**

FLÁVIA ELAINE DE ANDRADE PEREIRA

**BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SEMENTES
DE *Mabea fistulifera* Mart.**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 16 de julho de 2007.

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Co-orientador)

Prof. Antônio Jacinto Demuner
(Co-orientador)

Prof. Luiz Antônio dos Santos Dias

Prof. Antônio Augusto Neves

Prof. César Reis
(Orientador)

Apesar

*Apesar de sonhar até mesmo o impossível
Apesar de sorrir sem ao menos ter motivos
Apesar de cantar para disfarçar o pranto
Continuo a afirmar que a felicidade existe...*

*Apesar de acreditar e às vezes ser traída
Apesar de gostar e não ser correspondida
Apesar de falar e não ser compreendida
Continuo a acreditar que a amizade existe...*

*Apesar do sol nem sempre estar presente
Apesar da brisa transformar-se em vento forte
Apesar da chuva muitas vezes ser agressiva
Continuo a admirar o esplendor da natureza...*

*Apesar de conviver com tantas dúvidas
Apesar de me perder nas incertezas
Apesar de viver em eterna busca
Continuo a agradecer o dom da vida!!*

(Autor desconhecido)

Dedico este trabalho aos meus amados pais,
Flávio e Cidinha, pelo apoio, estímulo, dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado a vida.

Aos meus pais, Flávio e Cidinha por serem meu referencial, por sempre estarem presentes; pelos conselhos, por todo amor, confiança, companheirismo e incentivo durante toda minha vida.

Aos meus irmãos Harley e Débora pela paciência, amor, compreensão ajuda e conselhos nos momentos mais difíceis.

Ao Sérgio, pela paciência, companheirismo e compreensão durante o tempo de execução do trabalho.

À todos os meus familiares que sempre me estimularam e torceram para que eu terminasse mais esta etapa.

À Universidade Federal de Viçosa, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo.

Ao Professor César Reis pela sua orientação e amizade durante todo este trabalho.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pela amizade.

Ao professor Antônio Jacinto Demuner pelos aconselhamentos que foram fundamentais na conclusão deste trabalho.

Ao colega José Carlos, por toda paciência, orientação e direcionamento.

À Gisele, companheira de república que sempre esteve presente nos bons e péssimos momentos. Obrigada pela amizade, pela cumplicidade e pelas boas risadas.

Ao Flaviano pela ajuda imprescindível na análise dos cromatogramas.

Ao Cristiano pela ajuda fundamental e amizade.

À Marisa, secretária da Pós-Graduação, pelos conselhos e atenção.

Aos colegas e amigos do LINQ (Laboratório de Instrumentação e Quimiometria): Fernanda, Alex, Márcio, Anderson, Luiz Gustavo, Odilaine, Rita, Flávia, Guilherme e Lívia pelos momentos que passamos juntos e ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao técnico do LINQ, Ricardo Natalino por toda dedicação, paciência cumplicidade e pelas brincadeiras que sempre animavam o ambiente.

Ao professor José William Kimo, pela amizade, carinho e ajuda.

Sei que muitas outras pessoas contribuíram para a realização deste trabalho e não tiveram seus nomes aqui explicitados, contudo, a todos que fizeram parte da realização deste sonho, MUITO OBRIGADA.

BIOGRAFIA

FLÁVIA ELAINE DE ANDRADE PEREIRA, filha de Flávio Roberto de Sousa Pereira e Maria Aparecida de Andrade Pereira, nasceu em Congonhas, Minas Gerais, em 02 de outubro de 1979.

Em março de 2001 iniciou o Curso de Licenciatura em Química na Universidade Federal de São João del Rei, diplomando-se em Janeiro de 2005.

Em agosto de 2005 ingressou no programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2007.

SUMÁRIO

RESUMO	x
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO	
1. Introdução.....	01
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2. Revisão Bibliográfica	05
2.1. História do biodiesel.....	05
2.2. História do Biodiesel no Brasil	07
2.3. O Biodiesel	11
2.3.1. Propriedades e especificações do biodiesel	11
2.4. Óleos	14
2.4.1. Transesterificação	16
2.5. Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.....	20
2.6. A planta canudo de pito (<i>Mabea fistulifera</i> Mart.).....	24
2.7. Questões sócio-ambientais	26
PARTE EXPERIMENTAL	
3. Parte Experimental	29
3.1. Colheita das sementes.....	29
3.2. Extração do óleo	29
3.3. Rendimento da extração	30
3.4. Dessolventização do óleo	30
3.5. Armazenamento do óleo	30
3.6. Produção do biodiesel	30
3.6.1. Otimização aplicando planejamento fatorial.....	30
3.6.2. Rendimento dos ésteres etílicos dos ensaios	31

3.6.3. Obtenção dos ésteres etílicos.....	32
3.7. Preparação das amostras	32
3.8 . Preparo das soluções	33
3.8.1. Solução de hidróxido de sódio $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$	33
3.8.2. Solução de ácido clorídrico $\approx 0,500 \text{ mol L}^{-1}$	33
3.8.3. Solução de tiosulfato de sódio $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$	34
3.8.4. Solução alcoólica de KOH a 4% (m/v).....	34
3.8.5. Solução saturada de KI.....	34
3.8.6. Solução neutra de éter etílico–álcool (2:1).....	34
3.8.7. Solução de fenolftaleína 1%	35
3.8.8. Solução de amido 1%	35
3.8.9. Solução padrão de 1.000 mg L^{-1} de fósforo.....	35
3.8.10. Solução padrão de $8,00 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo.....	35
3.8.11. Solução 725.....	35
3.8.12. Reagente de trabalho para a determinação de fósforo..	36
3.9. Padronizações das soluções	36
3.9.1. Padronização solução de NaOH $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$	36
3.9.2. Padronização solução tiosulfato de sódio $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$.	36
3.9.3. Padronização solução de ácido clorídrico $\approx 0,500 \text{ mol L}^{-1}$...	37
3.10. Avaliações das amostras	38
3.10.1. Determinação do índice de iodo	38
3.10.2. Determinação do índice de acidez	38
3.10.3. Determinação do índice de saponificação	39
3.10.4. Determinação do índice de ésteres	39
3.10.5. Determinação da estabilidade à oxidação	39
3.10.6. Determinação das cinzas sulfatadas.....	40
3.10.7. Determinação da corrosividade ao cobre	40

3.10.8. Determinação de Na, K, Ca e Mg	41
3.10.9. Determinação de fósforo	41
3.10.10. Determinação da massa específica	42
3.10.11. Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.....	42
3.10.12. Cromatografia	43
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4. Resultados e Discussão	45
4.1. Planejamento fatorial	45
4.2. Análises realizadas	49
4.2.1. Determinação do índice de iodo	49
4.2.2. Determinação do índice de acidez	52
4.2.3. Determinação do índice de saponificação	55
4.2.4. Determinação do índice de ésteres	57
4.2.5. Determinação da estabilidade à oxidação	58
4.2.6. Determinação das cinzas sulfatadas.....	60
4.2.7. Determinação da corrosividade ao cobre	60
4.2.8. Determinação de Na, K, Ca e Mg	61
4.2.9. Determinação de fósforo	62
4.2.10. Determinação da massa específica	62
4.2.11. Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.....	64
4.2.12. Cromatografia	68
CONCLUSÕES	
5. Conclusões	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
6. Referências Bibliográficas	76

RESUMO

PEREIRA, Flávia Elaine de Andrade, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2007. **Biodiesel produzido a partir do óleo da semente de *Mabea fistulifera* Mart.** Orientador: César Reis. Co-orientadores: Efraim Lázaro Reis e Antônio Jacinto Demuner.

Nos dias atuais a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito. O consumo mundial de combustível fóssil possui uma tendência de crescimento para os próximos anos, contudo, esse combustível alcançará seu máximo em muito pouco tempo. Neste sentido, o biodiesel surge como uma alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção é obtida de fontes renováveis e a emissão de poluentes diminui muito. O presente trabalho teve como objetivo extrair, caracterizar e produzir biodiesel a partir da semente da planta *Mabea fistulifera* Mart. (canudo de pito). O rendimento da extração do óleo das sementes de foi de 33,5% m/m. Foi realizado um experimento fatorial 3^3 afim de determinar a melhor quantidade de catalisador, bem como a melhor proporção álcool e óleo e a temperatura ideal para o maior rendimento de ésteres etílicos produzidos. Os resultados demonstraram que o emprego de concentrações elevadas de catalisador gerou grandes perdas de rendimento devido à formação de sabões. O maior rendimento em ésteres correspondeu a 91,96%, utilizando razão molar 10:1 (etanol:óleo), 1,0% (m/m) de NaOH e temperatura de 50 °C. A variável de maior importância para a etanolise do óleo de canudo de pito foi a razão molar etanol:óleo. A temperatura não apresentou efeito significativo no rendimento da reação. A avaliação da qualidade do biodiesel produzido se deu por testes laboratoriais tais como índices de iodo, de acidez, de saponificação, corrosividade ao cobre, viscosidade, análise de estabilidade à oxidação entre outros baseados na portaria ANP 255/2003. Todos os testes obtiveram ótima repetibilidade e os resultados encontraram-se dentro dos padrões especificados pelos órgãos reguladores (ANP e ASTM).

ABSTRACT

PEREIRA, Flávia Elaine de Andrade, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa. July, 2007. **Biodiesel from the oilseed of the *Mabea fistulifera* Mart.** Adviser: César Reis. Co-Advisers: Efraim Lázaro Reis and Antônio Jacinto Demuner.

Presently, the demand for renewable fuel has been increasing. The trend of the world's consumption of a fossil fuel show a projected increase in future years. Eventually, these fuel will be exhausted. To counter this, biodiesel presents a viable alternative to petrochemicals fuel and derivatives because it is produced from biomass and reduces the level of emissions. This paper had as objective to extract, to characterize and to produce a biodiesel from the seed of the plant *Mabea fistulifera* Mart. (canudo de pito). The income's extraction of the oil seeds was about 33,5% m/m. A factorial experiment 3^3 was carried through to determine the best amount of catalyser, as well as the best ratio molar alcohol and oil and the ideal temperature for the biggest income of the ethyl esters produced. The results have demonstrated that the high concentrations of catalyser generated great losses of income due the soap formation. The biggest income in esters corresponded 91,96%, using molar reason 10:1 (ethanol: oil), 1.0% (m/m) of NaOH and temperature of 50 °C. The most important variable for ethanolysis of the oil of canudo de pito was the molar reason ethanol: oil. The temperature did not present significant effect in the income of the reaction. The quality evaluation of the biodiesel produced occurrence through of the laboratories tests such as acidity, iodine and saponification indexes; corrosivity to copper, viscosity and stability of oxidation among others based in ANP 255/2003. All the tests display excellent repeatability and the results meet of the standards specified for the regulating agencies (ANP and ASTM).

Introdução

1- INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo (PORTAL DO BIODIESEL, 2006).

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (SHUCHRDDT et al., 1998). Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão (ENCINAR et al., 1999; CANAKCI & VAN GERPEN, 2001), sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (NASCIMENTO et al., 2001; KNOTHE, 2002). Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por serem uma fonte renovável de energia (NASCIMENTO et al., 2001; WU et al., 1999; DORADO, 2002) e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo (WU et al., 1999).

De modo geral, biodiesel é definido pela National Biodiesel Board dos Estados Unidos da América como derivado mono-álquil éster de ácidos graxos com cadeia longa, proveniente de fontes renováveis cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (ADÃO et al., 2005). É um combustível oxigenado produzido a partir da transesterificação de triacilglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais (ÇETINKAYA & KARAOSMANOGLU, 2004).

Quimicamente é um éster alquílico de ácidos graxos proveniente do processo de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras animais ou vegetais) com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). A transesterificação é um processo de cisão por intermédio de um álcool (alcoólise), em que um álcool desloca outro álcool, comportando-se como

agente nucleófilo. O processo de transesterificação é catalisado por ácidos (H_2SO_4 ou HCl anidro) ou por bases (NaOH, KOH, etc.), usualmente um íon alcóxido (MORRISON & BOYD, 1973). Como resultado tem-se um éster menos viscoso que pode ser utilizado como combustível.

O biodiesel produzido a partir de recursos biológicos renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais é biodegradável e não tóxico, tem baixa emissão de poluentes, sendo assim vantajoso ecologicamente (KRAWCZYK, 1996). Dessa forma, apresenta-se como candidato em potencial para a substituição total ou parcial do petrodiesel, já que por ser biodegradável seus níveis de emissão de poluentes são bem inferiores aos associados a derivados fósseis (RAMOS, 1999).

O biodiesel vem sendo usado na Europa desde 1995, tanto como aditivo ao óleo diesel (França e Suécia) como para colocar um motor em marcha (Alemanha, Áustria e Itália). O combustível vegetal, misturado numa proporção de 5% ao óleo diesel, ajuda a reduzir a emissão de partículas de enxofre e o efeito lubrificante do biodiesel ameniza o desgaste da bomba injetora (MENCONI, 2000).

Recentemente, devido ao aumento nos preços de óleo bruto, de recursos limitados do óleo fóssil e de interesses ambientais passou-se a buscar novas fontes de matéria-prima como, por exemplo, óleos vegetais e gorduras animais para produção de combustíveis (biodiesel). O uso continuado e crescente do petróleo intensifica a poluição de ar local e amplia os problemas do aquecimento global causado pela emissão CO_2 (SHAY, 1993).

A maior desvantagem de se utilizar combustíveis à base do petróleo é que, dia após dia, as reservas do combustível fóssil estão diminuindo. Uma outra desvantagem é a poluição atmosférica criada pelo uso do diesel do petróleo. A combustão do diesel do petróleo é uma das principais fontes do gás do efeito estufa (GEE). Aparte destas emissões, o diesel do petróleo é também fonte principal de outros contaminadores do ar incluindo NO_x , SO_x , CO, a matéria particulada, e compostos orgânicos temporários (KLASS, 1998).

As reservas de combustíveis fósseis estão diminuindo, e devido à poluição atmosférica causada pelos combustíveis à base de petróleo, houve

a necessidade de partir para uma fonte alternativa da energia (KULKARNI & DALAI, 2006). A Biomassa é uma das melhores fontes de energia. Os combustíveis da biomassa são renováveis e têm o potencial de reduzir a quantidade de CO₂, de matéria particulada e de emissões de GHG. Isto porque o carbono contido no combustível derivado da biomassa é renovável (HOLBEIN et al., 2004).

Outra fonte de combustível a ser considerado é o óleo de cozinha usado, que é muito mais barato do que o óleo vegetal puro e é uma alternativa promissora ao óleo vegetal para a produção do biodiesel (KULKARNI & DALAI, 2006).

Há pelo menos três maneiras preliminares de se produzir o biodiesel: direto uso de misturas de biodiesel e diesel, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. O método geralmente mais usado é a transesterificação dos óleos vegetais e das gorduras animais (FANGRUI & MILFORD, 1999).

Nem todos os óleos vegetais e gorduras animais são próprios para serem utilizados na obtenção de biodiesel uma vez que podem apresentar alta viscosidade ou um grande número de insaturações na cadeia carbônica dos ácidos graxos que constituirão o biocombustível (KNOTHE, 2005). Dentre as muitas oleaginosas já pesquisadas para a produção de biodiesel no Brasil, destacam-se a soja, o girassol, a mamona, a colza, o babaçu, o buriti, o dendê, amendoim e o pinhão manso (PARENTE, 2003).

Nesse sentido, a extração do óleo de semente de *Mabea fistulifera* Mart. (canudo de pito) e a otimização por planejamento fatorial da produção do biodiesel constituem a proposta desse trabalho. Foram empregadas técnicas de análise titulométricas, colorimétricas e cromatográficas para análise do biocombustível puro bem como suas misturas ao diesel do petróleo.

Revisão Bibliográfica

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- História do biodiesel

Antes do uso dos derivados de petróleo em larga escala (século XX e início do século XXI), as principais fontes de energia utilizada pela civilização eram o carvão mineral e os produtos da biomassa, principalmente de madeira ou subprodutos da atividade agrícola (EMBRAPA/CNPQ, 2006).

As primeiras informações sobre degradação de óleos vegetais datam de 1838 com Brandes (GONZALEZ et al., 2000), quando ao destilar o óleo de coco obteve o propenal, aldeído gerado da dupla desidratação do glicerol ao qual Berzelius denominou de “acroleína” (óleo estragado, degradado).

O processo de transesterificação de óleos vegetais foi conduzido pela primeira vez em 1853, pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick, muitos anos antes do motor de ciclo diesel entrar em funcionamento (WIKIPÉDIA, 2006).

Em 1859 foi descoberto petróleo na Pennsylvania tendo sido utilizado principalmente para produção de querosene de iluminação (PAG. WEB 1).

A primeira constatação da formação de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica dos óleos vegetais ou animais (triacilglicerídeos) foi feita em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre o craqueamento térmico de óleo de peixe sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm. Este trabalho serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo (GONZALEZ et al., 2000).

A criação do primeiro modelo do motor a diesel que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893. Foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha, e por isso recebeu este nome. Alguns anos depois, o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França, em 1898 utilizando como combustível o óleo de amendoim (SÁ FILHO et al., 1979).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irão

se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente” (STI/MIC, 1985).

Em 1921, na França com Mailhe e no Japão com Kobayashi apareceram os primeiros trabalhos empregando catalisadores para auxiliar a transformação dos óleos vegetais em hidrocarbonetos. Os catalisadores usados por ambos são essencialmente do tipo ácido, tendo sido empregadas argilas naturais, (Kobayashi), alumina, cloretos de zinco e de alumínio (GONZALEZ et al., 2000).

Em 1924 Wattermann aplica o processo Bergius de síntese de hidrocarbonetos por hidrogenação de carvão à alta pressão de H₂ ao óleo vegetal e obtém uma conversão quase total destes hidrocarbonetos, trabalhando com uma pressão bastante elevada, atingindo 200 atm de H₂ (GONZALEZ et al., 2000). Ao que parece não utilizou as modificações introduzidas por Pier ao processo de Bergius, ou seja, a aplicação de catalisadores à base de sulfeto, para auxiliarem na hidrogenação (GONZALEZ et al., 2000).

Em 1930 Egloff (GONZALEZ et al., 2000) faz a primeira tentativa de industrialização de um processo de obtenção de hidrocarbonetos a partir do óleo vegetal.

O primeiro relatório que utilizou o nome biodiesel e descreve o uso de ésteres etílicos do óleo de palma como combustível diesel ocorreu em 31 de agosto de 1937 quando foi concedido a G. Chavanne a primeira patente de biodiesel registrada foi sob o nº. 422.877 (KNOTHE et al., 2005).

De 1934 a 1947 foram desenvolvidos diversos trabalhos pelos chineses, com um cunho industrial, visando à obtenção de gasolina. Utilizaram basicamente catalisadores ácidos e chegaram a produzir gasolina por este processo, suprindo partes de suas necessidades (GONZALEZ et al., 2000).

Os acelerados e incontidos aumentos dos preços do petróleo, iniciados em 1973, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente quando originária de fontes não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (PARENTE, 2003).

No período compreendido entre o final da 2ª Guerra Mundial e a crise de 1973, são muito raros ou de pouca importância os trabalhos publicados

sobre o assunto, devendo-se este fato, sobretudo ao baixo custo de petróleo naquela época (GONZALEZ et al., 2000).

O ano de 1973 representou um verdadeiro marco na história energética do planeta, pois o homem passou a valorizar as energias, posicionando-as em destaque com relação aos bens de sua convivência (PARENTE, 2003).

A dimensão da importância que o petróleo adquiriu pôde ser vista com a crise do petróleo, que elevou os preços em mais de 300% entre 1973 e 1974, porque os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo é um bem não renovável e que, por isso, iria acabar algum dia. Os produtores de petróleo então diminuíram a produção, elevando o preço do barril de US\$ 2,90 para US\$ 11,65 em apenas três meses. As vendas para os EUA e a Europa também foram embargadas nessa época devido ao apoio dado Israel na Guerra do Yom Kippur (Dia do Perdão) (PAG. WEB 1).

No final de 2003, a capacidade para a produção de biodiesel instalada na Europa ocidental e oriental era de cerca de 2,5 – 2,7 M t, com expectativas de atingir 3,3 M t no final de 2004. O direcionamento do programa de biodiesel da União Européia objetiva a substituição de 2% do diesel usado para transportes em 2005; 5,75% em 2010, e 20% em 2020 (IEA, 2004 citado em Cadernos NAE, 2005).

2.2 - História do Biodiesel no Brasil

O Brasil, carente de reservas suficientes para atender suas necessidades em combustível para motores, procurou fontes alternativas que pudessem suprir a demanda interna. Assim, para os motores tipo Diesel várias soluções foram aventadas, ressaltando-se como as principais a utilização do etanol em mistura com explosivo conveniente e o aproveitamento dos óleos vegetais. Devido aos riscos do uso de substâncias explosivas, foi escolhida como alternativa o uso de óleo vegetal, que já havia sido sugerida pelo próprio Diesel em 1912 (GONZALEZ et al., 2000).

No Brasil, o pioneiro do uso de biocombustíveis foi o Conde Francisco de Matarazzo. Nos anos 60, as Indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para lavar o café de forma a retirar suas impurezas, impróprias para o consumo humano, foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, redundando em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel (LUCENA, 2004).

Quanto ao histórico do uso energético de óleos vegetais como combustíveis no Brasil, as primeiras referências datam da década de 1920; após esta data, algumas pesquisas foram desenvolvidas principalmente no Instituto Nacional de Tecnologia, no Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e no Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais (ITURRA, 2003).

A partir de 1975, o País desenvolveu diversos programas governamentais para a substituição de derivados do petróleo visando atacar, também, os graves problemas de balanço de pagamentos. A primeira iniciativa de maior vulto nessa área foi o programa do álcool em novembro de 1975, através da fixação de uma meta de produção da ordem de 3 bilhões de litros em 1980, destinados, principalmente, a serem utilizados em mistura com a gasolina (HOMEM DE MELO & FONSECA, 1981). Outras iniciativas foram o Programa do Xisto (com previsão de instalação de uma planta para 50 mil barris equivalente de petróleo/dia em 1986) o Programa do carvão mineral (previa uma meta de produção de 170 mil barris equivalente/dia), o Programa de Carvão Vegetal para a Siderurgia (como termo-redutor) e o de Florestas Energéticas (para substituição de óleos combustíveis pesados), além do Programa Nacional de Conservação de Energia no Setor Industrial (VERGARA, 1981).

Em 1980, foi instituído o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos – PROÓLEO (ITURRA, 2003). Também no início dos anos oitenta, a Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio, desenvolveu e lançou o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal, com algumas linhas de ação relacionadas aos óleos vegetais combustíveis, que levaram ao Programa (STI/MIC, 1985), voltado para a comprovação técnica do uso

dos óleos vegetais em motores ciclo Diesel, com a participação de institutos de pesquisa, órgãos técnicos do governo federal, fabricantes de motores e de óleos vegetais e empresas de transportes. Sucessivamente, obstáculos não superados (principalmente custos) impediram a viabilização desses programas.

Com a elevação dos preços do óleo diesel e o interesse do Governo Federal em reduzir sua importação, o biodiesel passou a ser visto com mais atenção (LOPES & MARVULLE, 2004).

No final da década de 90 foram realizados testes em frotas de ônibus no Brasil com BIODIESEL (de soja) dos EUA, doado pela American Soybean Association (ASA) que tinha como objetivo estimular seu maior concorrente a utilizar a produção local de óleo de soja como combustível, deixando de exportar, isto é, de competir com o produto americano no mercado mundial de óleos alimentícios. Porém o potencial brasileiro é gigantesco para produzir biodiesel a partir de outras fontes que não a soja (PAG. WEB. 1).

No Brasil, há diversas experiências sobre o uso de biodiesel, oriundos de óleos novos e usados, puros ou misturados ao Diesel. Entretanto, apenas em 1998, o órgão regulador do setor, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), publicou a Resolução nº. 180 sobre a necessidade de realização de testes pré-aprovados para a homologação de combustíveis não especificados (IVIG, 2006).

Em outubro de 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel – PROBIODIESEL que também visa desenvolver e homologar as especificações do novo combustível e atestar a viabilidade e a competitividade técnica, econômica, social e ambiental, a partir de testes de laboratório, bancada e campo (LOPES & MARVULLE, 2004).

Em 2002 foi constituída a Rede de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico PROBIODIESEL pelo MCT, constituída de representantes da academia, governo, da indústria automotiva e de potenciais produtores de biodiesel (LOPES & MARVULLE, 2004).

Em julho de 2003, o Ministério de Minas e Energia - MME lançou o Programa Combustível Verde - Biodiesel, tendo sido estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel, destinado ao

mercado interno e à exportação com o objetivo de diversificar a bolsa de combustíveis, diminuindo a importação de diesel de petróleo e ainda criar emprego e renda no campo (LOPES & MARVULLE, 2004).

O nosso país possui cerca de 325 milhões de hectares de terras impróprias para a agricultura e pecuária, com aptidão florestal (a utilização de metade dessa área, que representa 20% do território nacional, permitiria a produção sustentada do equivalente em energia, a 6,5 bilhões de barris de petróleo por ano). Dos 309 milhões de hectares apropriados para a agricultura utilizamos aproximadamente 60 milhões. Se a metade dessa terra não utilizada fosse utilizada no cultivo de plantas energéticas visando à produção de combustíveis líquidos (etanol e óleos vegetais, principalmente), poderíamos produzir o equivalente a pelo menos 7 milhões de barris de petróleo por dia, isto é, quase 5 vezes o consumo nacional (GELBARD et al., 1995).

O governo federal lançou em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, (PLÁ, 2002) após as resoluções 41 e 42 da ANP (ANP, 2005), que instituem a obrigatoriedade de autorização deste órgão para produção de biodiesel, e que estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume, a partir de novembro de 2004 (CARDOSO et al.; 2006).

Em janeiro de 2005 houve a publicação no D.O.U. da lei 11.097 que autorizou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Em março de 2005 ocorreu a inauguração da primeira usina e posto revendedor de Biodiesel no Brasil (Belo Horizonte/MG) (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA (2005).

Em 13 de janeiro de 2005 o governo Federal promulgou a lei do Biodiesel que fixou percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado aos consumidores finais, determinando que o percentual de adição mínimo deverá ser de 2,0% de 2008 a 2012, atingindo 5,0% até 2013 (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA (2005)).

2.3 - O Biodiesel

O Biodiesel é definido pela ANP, como sendo “um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

Biodiesel é um termo genérico que refere aos vários ácidos graxos mono-ésteres que podem ser usados como combustível diesel. É produzido a partir da conversão do triacilglicerídeo (o óleo vegetal e gorduras animais) através dos vários processos de esterificação (JUNG et al., 2006). Biodiesel tem as propriedades físicas muito similares àquelas do combustível diesel convencional (BABU & DEVARADJANE, 2003), contudo é renovável, não-tóxico e biodegradável (SCHRÖDER et al., 1999).

Quimicamente, o biodiesel (B100) é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de óleos ou gorduras, de ocorrência natural, produzido através da reação de transesterificação de triacilgliceróis com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDDT et al., 1998).

Estudos têm demonstrado que a utilização de óleos vegetais in natura como combustível alternativo apresenta vários inconvenientes como a queima incompleta gerando depósitos de carbono na câmara de combustão causando a obstrução dos bicos injetores, dificuldade na injeção e combustão devido à alta viscosidade e baixa volatilidade (MEHER et al., 2006).

O biodiesel não é derivado do petróleo, mas pode ser utilizado como uma mistura em qualquer proporção com o diesel do petróleo. Pode ser misturado em motores de ignição-compressão promovendo pequenas ou até mesmo nenhuma modificação (ÇETINKAYA & KARAOSMANOGLU, 2004).

2.3.1 - Propriedades e especificações do biodiesel

De acordo com a origem do óleo ou gordura vegetal ou animal, a composição e natureza dos ácidos graxos dos triacilglicerídios se diferem. Assim, óleos vegetais de espécies diferentes possuem composições

diferentes e conseqüentemente algumas propriedades dos seus ésteres também diferentes (KNOTHE, 2005).

A partir da edição da Portaria 255/2003 pela ANP, ficou preliminarmente definida a especificação do biodiesel (B100) a ser utilizado no Brasil, em mesclas com óleo diesel em até 20% (B-20), atendendo às seguintes premissas (LOPES & MARVULLE, 2004):

- a. Especificar o biodiesel puro, para uso em misturas até B20;
- b. Tomar por base as propriedades do combustível, independentemente da matéria-prima utilizada;
- c. Basear-se na especificação do óleo diesel, eliminando as características não aplicáveis e incluindo as particularidades do biodiesel;
- d. Procurar alinhar-se à experiência internacional.

Na tabela 1 estão as especificações brasileira preliminar para o biodiesel para ser utilizada em testes que são a base para a definição de uma futura especificação para comercialização.

Tabela 1- Especificação preliminar do biodiesel, portaria ANP 255/2003

Características	Unidades	Limites	Métodos	
			ABNT NBR	ASTM
Ponto de fulgor, min.	° C	100.0	14598	93
Água e sedimento, máx.	% volume	0, 050	-	2709
Viscosidade a 40° C	mm ² /s	ANP 310	10441	445
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0, 020	9842	874
Enxofre total, máx.	% massa	0, 001	-	5453
Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, máx.	-	1	14359	130
Número de Cetano, min.	-	45	-	613
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	° C	Função da região e do mês	14747	6371
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	-	4530
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	14448	664

Tabela 1 (Continuação) - Especificação preliminar do biodiesel, portaria ANP 255/2003

Características	Unidades	Limites	Métodos	
			ABNT NBR	ASTM
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584
Aspecto	-	Líquido e isento de impurezas	-	-
Destilação; 95% vol. Recuperado, máx.	° C	360	-	1160
Massa específica a 20° C	kg/m ³	ANP 310	7148, 14065	1298
Metanol, Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-
Índice de Iodo, máx.	% massa	Anotar	-	-
Monoglicerídeos, máx.	% massa	1,0	-	6584
Diglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	6584
Triacilglicerídeos, máx.	% massa	0,25	-	6584
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	-	4951
Estabilidade à oxidação a 110° C, mín.	h	6	-	-

A especificação adotada basicamente foi similar à americana (ASTM D-6751) e à européia (prEN 14214), entretanto deixando como parâmetros livres, para serem anotados, a viscosidade (a mistura B20 deve atender a especificada para o diesel) e o índice de iodo (indicador do número de ligações duplas e portanto do nível de insaturação do biodiesel). Isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias primas, como a mamona (alta viscosidade) ou a soja e girassol (alto teor de ácido linoleico, polinsaturado e, portanto com alto número de iodo) (LOPES & MARVULLE, 2004).

Alguns itens estão diretamente ligados à portaria 310/2001 ANP referente às especificações para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 automotivo em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto (ANP acesso set.2005).

A tabela 2 apresenta a especificação para comercialização de óleo diesel e mistura óleo diesel /biodiesel.

Tabela 2- Especificação preliminar do óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel, portaria ANP 310/2001

Características	Unidades	Limites		Métodos	
		Tipos		ABNT (NBR)	ASTM (D)
		Interior (B)	Metropolitano (D)		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido Isento de impurezas		Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0 (3) (4)	3,0	14483	1500
COMPOSIÇÃO					
Enxofre total, máx.	% massa	0,35	0,20	- - 14533	1552 2622 4294
VOLATILIDADE					
Destilação	° C			9619	86
50% vol. rec., máx.		245,0 – 310,0			
85% vol. rec., máx					
Massa específica a 20° C	kg/m ³	820 a 880	820 a 865	7148, 14065	1298 4052
Ponto de fulgor, min.	° C	38		7974 14598 -	56 93 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40° C	(mm ² /s) cST	2,5 a 5,5		10441	445
Ponto de entupimento de filtro a frio.	° C	(5)		14747	6371
COMBUSTÃO					
Nº de Cetano, min. (6)	-	42		-	613
Resíduo de carbono, Ramsbottom no Resíduo dos 10% finais da Destilação, máx.	% massa	0,25		14318	524
Cinzas, máx.	% massa	0,020		9842	482
CORROSÃO					
Corrosividade ao cobre, 3h a 50° C, máx.	-	1		14359	130
CONTAMINANTES					
Água e sedimento, máx.	% volume	0,05		14647	1796

2.4 – Óleos

Óleos e gorduras têm um papel fundamental na alimentação humana. Além de fornecerem calorias, agem como veículo para as vitaminas

lipossolúveis, como A, D, E e K; são fontes de ácidos graxos essenciais como o linoleico, linolênico e araquidônico e contribuem para a palatabilidade dos alimentos (KARLESKIND, 1996; GURR & HARWOOD, 1996).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicérides), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos tais como a cromatografia líquida de alta eficiência, a cromatografia em fase gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (MORETTO & FETT, 1998).

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos (PARENTE, 2003).

Nos últimos quinze anos tem surgido um crescente interesse na tecnologia de modificação dos óleos e gorduras (GONÇALVES, 1996; LIMA & NASSU, 1996). Esta tendência pode ser atribuída principalmente ao fato desses materiais serem obtidos de fontes naturais e empregados como importantes matérias-primas para as indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias. Mundialmente é estimada uma produção anual de óleos e gorduras de aproximadamente 100 milhões de toneladas (GONÇALVES, 1996).

Os componentes mais expressivos dos óleos e gorduras são os triacilglicerídeos e suas propriedades físicas dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes (CASTRO et al., 2004).

Os óleos e gorduras naturais podem ser o único constituinte de um produto ou podem fazer parte da mistura de diversos constituintes em um composto. Existem casos, entretanto, que se torna necessário modificar as

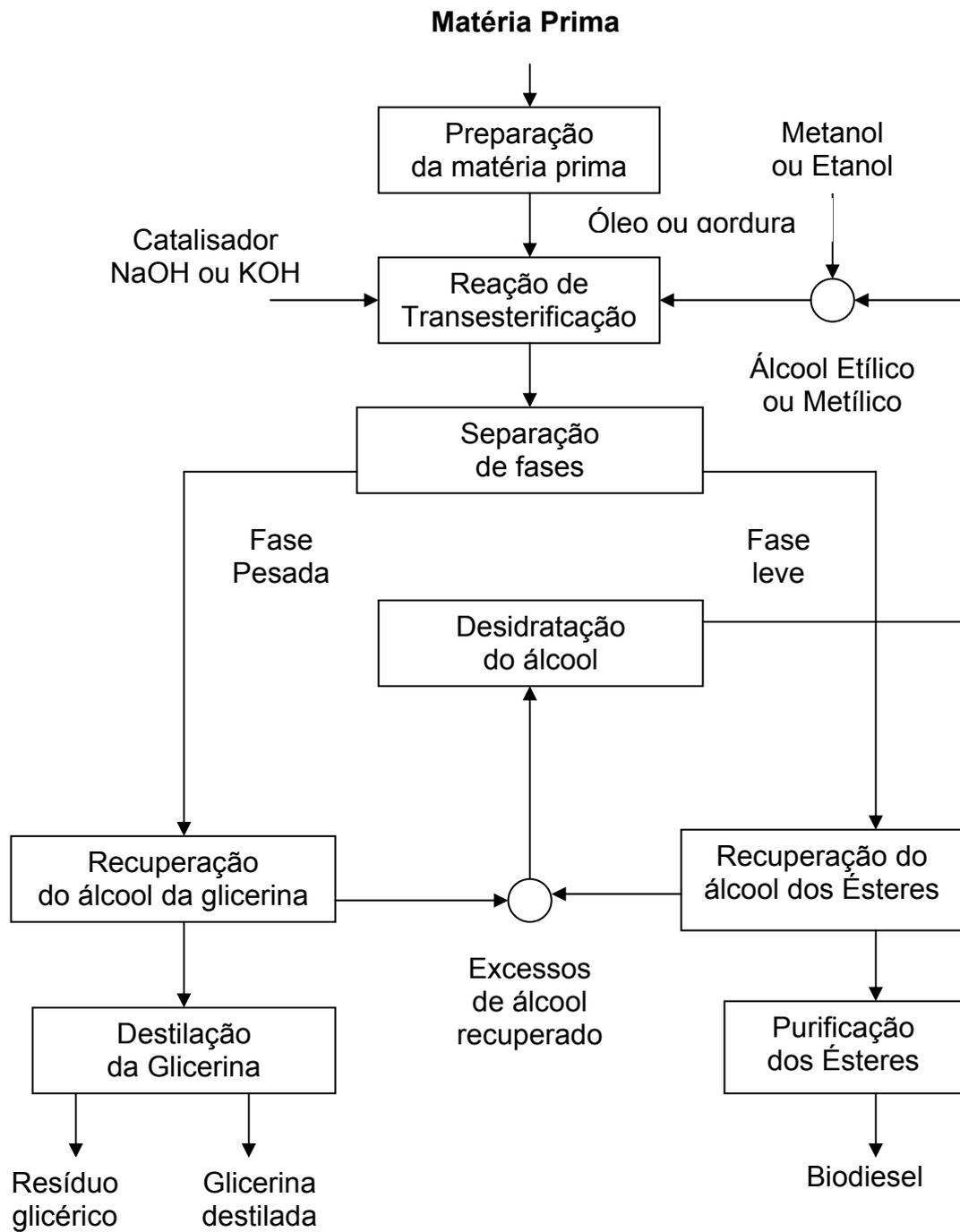
características desses materiais, para adequá-los a uma determinada aplicação. Portanto, o setor industrial de óleos e gorduras tem desenvolvido diversos processos para manipular a composição das misturas de triacilglicerídeos (CASEY & MACRAE, 1992; GUNSTONE, 1999; HAMMOND et al., 1998).

2.4.1 – Transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol (FANGRUI & MILFORD, 1999). Este processo tem sido amplamente utilizado para evitar a alta viscosidade dos triacilglicerídios (MEHER et al., 2004).

O biodiesel tem sido obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais (triacilglicerídeos) com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, gerando glicerina bruta como subproduto (LORENZI, 1992). O processo de produção do biodiesel está representado no fluxograma da figura 1.

A transesterificação é uma reação reversível e ocorre essencialmente pela mistura dos reagentes. A presença de um catalisador (um ácido ou uma base forte) acelera a conversão (MEHER et al., 2004). Assim, seu rendimento depende do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres. Através da otimização de parâmetros como a temperatura, a agitação, a concentração de catalisador em relação ao óleo e, principalmente, a razão molar álcool/óleo pode-se obter maiores rendimentos (NETO et al., 1995).



Fonte: Parente, 2003

Figura 1- Fluxograma do processo de produção do biodiesel

Geralmente o catalisador é utilizado para aumentar a velocidade da reação. Pelo fato da reação ser reversível, um excesso de álcool é adicionado para deslocar o equilíbrio a favor dos produtos (ésteres). A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH), ácidos (H₂SO₄ e H₂SO₃, HCl) ou enzimas (lipases) (FANGRUI & MILFORD, 1999). A reação de transesterificação é representada pela equação da figura 2.

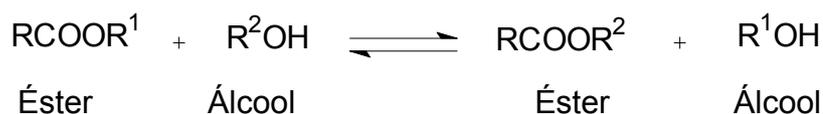


Figura 2- Equação geral da transesterificação

Os álcoois primários e secundários monohidratados são álcoois que contêm entre 1 e 8 átomos de carbono (SPRULES & PRICE, 1950 citado por FANGRUI & MILFORD, 1999). Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação o metanol e o etanol são mais freqüentemente utilizados, especialmente o metanol por causa de seu baixo custo e suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia mais curta e polar) (FANGRUI & MILFORD, 1999). Se o metanol é usado no processo, dá-se o nome de metanólise. A metanólise de triacilglicerídio está representada na figura 3.

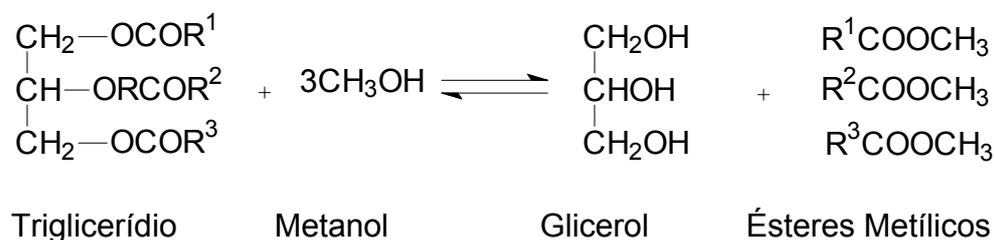


Figura 3- Equação geral da transesterificação dos triacilglicerídios com metanol.

Durante o processo de transesterificação dos triacilglicerídios, ocorre a produção de ésteres dos ácidos graxos e glicerol. A camada de glicerol aloja-se na parte inferior do recipiente reacional (MEHER et al., 2004).

Para a transesterificação com catalisador básico, os glicerídeos e o álcool necessariamente devem ser anidros pelo fato de a água provocar uma mudança parcial da reação produzindo o sabão (FANGRUI & MILFORD, 1999).

Todo o processo de transesterificação normalmente é uma seqüência de três etapas consecutivas que são reações reversíveis. Na primeira etapa, dos diglicerídeos originados dos triglicerídeos são obtidos os monoglicerídeos na segunda etapa que, por sua vez, na última etapa, dos monoglicerídeos origina-se a glicerina. Em todas estas reações são produzidos ésteres. A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é 3:1. Entretanto, um excesso do álcool é geralmente utilizado para favorecer o produto desejado (MARCHETTI et al., 2005).

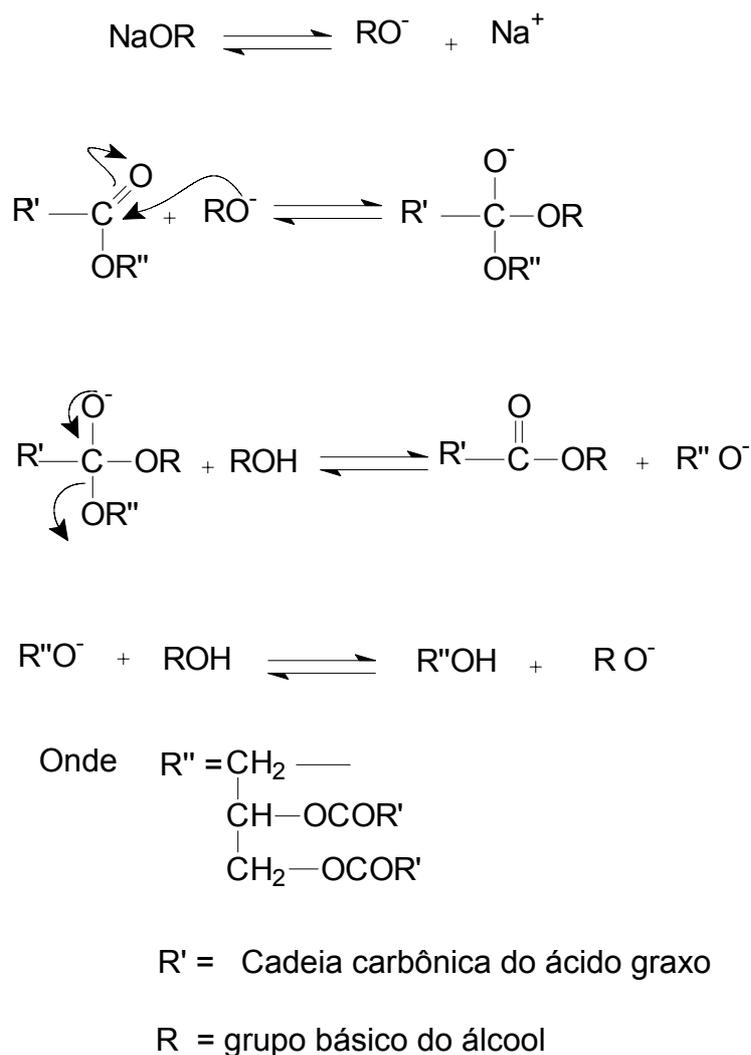


Figura 4 – Esquematisando o mecanismo de transesterificação dos triacilglicerídios

2.5 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel

Muitas oleaginosas já foram investigadas para a produção de biodiesel, dentre elas destacam-se a soja, o girassol, a mamona, o milho, a colza, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre outras (PARENTE, 2003; PYAPORN et al., 1996; RAMOS et al., 2003). Gorduras animais e óleos usados para cocção de alimentos também são utilizados como matérias-primas alternativas (MA & HANNA, 1999). As propriedades químicas e físicas da matéria-prima empregada no processo de produção de

biodiesel estão diretamente associadas ao rendimento da transesterificação e à qualidade do produto final para fins combustíveis (LANG et al., 2001; BARNWAL & SHARMA, 2004). Os principais ácidos graxos constituintes dos óleos de algumas oleaginosas são listados na tabela 3.

Tabela 3 - Principais fontes de óleo seus respectivos valores de ácidos graxos.

Fonte	Principais ácidos graxos ^(a)									
	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C _{16:1}	C _{18:1}	C _{18:1} (OH)	C _{18:2}	C _{18:3}
Soja ^(b)	-	-	0,3	7-11	2-5	0-1	22-24	-	50-60	2-10
Girassol ^(c)	-	-	-	11,3	-	-	23,1	-	65,1	0,2
Colza ^(c)	-	-	-	6,3	-	-	60,3	-	20,1	9,5
Amendoim ^(b)	-	-	0,5	6-11	3-6	1,0	10-18	-	1-2	-
Pinhão-manso ^(d)	-	-	-	14,3	5,1	1,3	41,1	-	38,1	0,2
Mamona ^(d)	-	-	-	1-1,5	0,8-1,6	-	3-5	85-89	3-6	0-0,3
Palma ^(b)	-	-	1-6	32-47	1-6	-	40-52	-	2-11	-
Caroço de palma ^(b)	3-7	45-52	14-19	6-9	1-3	0-1	10-18	-	1-2	-
Indaiá ^(d)	10	43-45	10-11	6-7	2,5-3	-	9-13	-	2	-
Buriti ^(d)	-	-	-	16,3	1,3	-	79,2	-	1,4	1,3
Piqui ^(d)	-	-	-	35,8	2,4	2,7	54,0	-	4,7	1,0
Babaçu ^(d)	6,2	41,5	12,0	8,4	3,0	-	19,8	-	3,4	-
Sebo ^(b)	0,2	2-3	25-30	21-26	2-3	39-42	-	-	2	-

- ^(a) C₁₀ = ácido decanóico (cáprico) C₁₂ = ácido dodecanóico (láurico)
 C₁₄ = ácido tetradecanóico (mirístico) C₁₆ = ácido hexadecanóico (palmítico)
 C₁₈ = ácido octadecanóico (esteárico) C_{16:1} = ácido hexadec-9-enóico (palmitoleico)
 C_{18:1} = ácido octadec-9-enóico (oleico) C_{18:2} = ácido octadec-9,12-dienóico (linoleico)
 C_{18:1}OH = ácido 8-hidroxi-octadec-9-enóico (ricinoleico)
 C_{18:3} = ácido octadec-9,12,15-trienóico (linolênico)

^(b) Morrison e Boyd, 1973

^(c) Oliveira e Vieira, 2004

^(d) Brasil, 1985

PARENTE, (2003) relacionou as oleaginosas mais abundantes no Brasil. A tabela 4 refere-se às principais oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel.

Tabela 4 - Principais oleaginosas disponíveis no território Nacional.

Região	Fontes vegetais disponíveis
Norte	palma, babaçu
Nordeste	babaçu, soja, mamona, algodão e coco
Centro-oeste	soja, mamona, algodão, girassol e nabo forrageiro
Sudeste	soja, mamona, algodão e girassol
Sul	soja, colza, girassol, algodão e nabo forrageiro

Contudo o teor de óleos das sementes deve ser levado em consideração, uma vez que o custo benefício pode ser afetado. Na tabela 5 estão listadas algumas oleaginosas com seus respectivos teores de óleo.

Tabela 5 - Principais oleaginosas disponíveis no território Nacional

Material oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
Copra	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de palma (dendê)	45-50
Caroço de palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Adaptado de MORETTO & FETT (1998)

2.6 - A planta canudo de pito (*Mabea Fistulifera* Mart.)

Pertence a família Euphorbiaceae, a espécie *Mabea fistulifera* Mart. (canudo de pito) mede de 6 a 15 m de altura, ocorre agregadas, havendo raramente indivíduos isolados. É uma espécie monóica, latescente. O fruto é uma tricoca, subgloboso, levemente tri-sulcado, de aproximadamente 15,5 a 19,0 mm de comprimento/diâmetro com epi-mesocarpo trincado. As sementes são oblongas a abovóides medindo de 6 a 10 mm de comprimento, incluindo a carúncula, e a 5 a 7 mm de largura com a rafe na parte central (VIEIRA et al., 1997).



Figura 5- Foto da árvore do canudo de pito com os cachos no ponto da colheita.

É uma planta nativa, amplamente encontrada no Cerrado e em áreas de transição para Mata Estacional Semidecidual. Ocorre nos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo (LORENZI, 2000). É normalmente encontrada agregada em bordas de mata e em locais com impacto antrópico acentuado. Sua presença é muito comum na região noroeste do estado de São Paulo. A floração desta planta ocorre de fevereiro a junho, atingindo o pico entre abril e maio (LORENZI, 2000), que corresponde ao início da estação seca na região. Por ocorrer durante o período de escassez de alimentos, muitos animais utilizam seu pólen e néctar, produzidos em abundância, como fonte alternativa de alimento. Dentre esses animais encontram-se espécies de macacos (ASSUMPÇÃO 1981, FERRARI & STRIER 1992, PASSOS & KIM 1999), morcegos (VIEIRA et al.; 1996),

gambás (VIEIRA et al., 1991), aves (VIEIRA et al., 1992, OLMOS & BOULHOSA 2000) e insetos (VIEIRA et al.; 1996).

FERES & MORAES (1998) registraram a fauna de Phytoseiidae em plantas nativas da região noroeste do Estado de São Paulo, observando a maior diversidade em *M. fistulifera* e *Euseius citrifolius* como sendo a espécie mais freqüente e abundante.

A maturação da semente ocorre de setembro a outubro, produzindo grande quantidade. É uma planta adaptada a solos de baixa fertilidade e acidez elevada, sendo por isso muito utilizada em recuperação de áreas degradadas.

O rendimento do óleo das sementes de canudo-de-pito conforme figura 6, extraído da planta é da ordem de 40% utilizando a extração com éter de petróleo em extrator tipo soxhlet, que pode ser comparado com o rendimento obtido com mamona que varia em torno de 35 a 55%, cujo padrão comercial é de 45% (REIS et al., 2005).



Figura 6 - Foto das sementes do canudo de pito secas e aptas à extração.

NUNES et al. (2002) em seu estudo sobre Rebrotas de Espécies Arbóreas em Fragmento Florestal Degradado pós-fogo em Viçosa-MG, observou que a espécie *Mabea fistulifera* Mart. é uma das espécies arbóreas com capacidade de rebrotar mais importantes na restauração florestal por fogo, reduzindo custos de projetos de recuperação dessas áreas degradadas.

2.7 - Questões sócio-ambientais

Os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS, 2001).

No Brasil, as alternativas para a produção de óleos vegetais são diversas, o que constitui num dos muitos diferenciais para a estruturação do programa de produção e uso do biodiesel no país. Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, o desafio colocado é o do aproveitamento das potencialidades regionais. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas (PORTAL DO BIODIESEL, 2006).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, lançado pelo governo Lula no início de 2004, introduziu o combustível na matriz energética brasileira. De início, o Programa prevê que até o início de 2008 se atinja a mistura obrigatória de 2% do biodiesel (B2) ao diesel comum. Isso significa que até o final de 2008 deveremos estar produzindo 800 milhões de litros anuais do novo combustível. Mas a partir do ano seguinte, esta demanda deve crescer, com o aumento da mistura obrigatória para 5% (B5), a ser atingida até janeiro de 2013 (GELBARD et al., 1995).

No cenário de oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, a mamona vem ganhando grande destaque por ser abundante no Nordeste brasileiro e também devido ao seu alto teor de óleo, assumindo um papel de desenvolvimento econômico e social que permitirá o incentivo da agricultura familiar e desenvolvimento da qualidade de vida no semi-árido (AZEVEDO & LIMA, 2001).

Segundo o MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (2005), estimativas iniciais referentes às vantagens da inserção do biodiesel apontam para a inclusão de 250.000 famílias com emprego no meio rural,

por meio tanto da agricultura familiar, quanto pelo desenvolvimento da indústria nacional de pesquisa e equipamentos. Essa inserção social, através de empregos, as regiões com maior potencial para produção de oleaginosas, especialmente as regiões Norte e Nordeste serão as mais beneficiadas.

Os ganhos ambientais advindos da redução direta das emissões de gás carbônico, como da fixação de carbono atmosférico pela fotossíntese durante o crescimento das culturas que produzem o óleo refletem na importância em se produzir o biodiesel (PLÁ, 2002). Outro fator relevante é a utilização do etanol na produção do biodiesel pelo fato de também ser um combustível advindo da biomassa, renovável.

O Brasil é reconhecido mundialmente pelo pioneirismo na introdução do etanol em sua matriz energética (ROCHELLE, 2007). Por essa razão, a demanda por etanol no mercado mundial tem sido crescente nos últimos anos. O Brasil, além de maior produtor e consumidor de etanol, é também o maior exportador no cenário global. Até meados de 2002 as exportações brasileiras de álcool eram insignificantes, mas com o crescimento da demanda por esse biocombustível no mercado internacional, o volume exportado cresceu de 565 milhões de litros em 2003, para 2,1 bilhões de litros no período de janeiro a novembro de 2005 (RAMOS et al., 2003)

Sabe-se que o aumento na concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), tem acarretado sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (PETERSON et al., 1998; SHAY, 1993). Neste sentido, a inserção de combustíveis renováveis em nossa matriz energética precisa ser incentivada para frear as emissões de poluentes resultantes da queima dos combustíveis fósseis (RAMOS et al, 2003).

Parte Experimental

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Colheita das sementes

As sementes da *Mabea fistulifera* Mart (canudo-de-pito) foram colhidas no município de Viçosa MG, no início do mês de outubro de 2006, antes do período de maturação das mesmas para evitar perdas pela deiscência. Após a colheita, as mesmas foram colocadas em um pátio sob o sol e cobertas com uma tela para esperar a deiscência. As sementes foram separadas das impurezas e levadas ao laboratório (LINQ- Laboratório de Instrumentação e Quimiometria- DEQ- UFV) para serem submetidas a processo de extração.

3.2 - Extração do óleo

O óleo das sementes da *Mabea fistulifera* Mart. foi extraído de acordo com o método da AOCS Bc 3-49 (1993) (do inglês American Oil Chemist's Society).

As sementes foram maceradas em um pilão de ferro e em seguida colocadas num cartucho de forma cilíndrica, feito de papel de filtro. O cartucho foi transferido para um extrator do tipo soxhlet. O conjunto (balão, condensador e extrator) foi colocado sob uma manta aquecedora da marca Nalgon, modelo 3320 e aquecido a uma temperatura em torno de 70 °C. O solvente utilizado para a extração do óleo foi o Éter de Petróleo da marca Vetec com 99% de pureza. Um banho termostaticado da marca Frigomix B modelo B. Braum Biotech International foi utilizado para manter a temperatura do condensador em torno de 10 °C e, desta forma, evitar a perda do solvente para o ambiente.

O sistema permaneceu em refluxo por duas horas. O material contido no balão foi recolhido e um novo cartucho com sementes maceradas foi introduzido no extrator dando continuidade ao processo até que se obtivesse uma quantidade suficiente de óleo.

3.3 - Rendimento da extração

O teor de óleo das sementes de canudo de pito foi medido de acordo com o método oficial da AOCS Bc 3-49 (1993). Pesaram 100 gramas de sementes já maceradas preenchendo os cartuchos de papel. Após 2 horas de extração, o óleo foi destilado para a eliminação do excesso de solvente e aquecido a 100 °C. Após o conjunto (balão e óleo) ter atingido a temperatura do ambiente o mesmo foi pesado e por diferença do peso do recipiente vazio, limpo e seco o valor do teor foi calculado e expresso em teor % m/m.

3.4 - Dessolventização do óleo

O extrato orgânico contendo o óleo extraído das sementes do canudo de pito foi destilado até a retirada de todo o solvente o qual foi coletado em recipiente adequado. Após a destilação de todo o solvente, o óleo foi mantido sob aquecimento por mais 30 minutos para eliminação de todo o solvente.

3.5 - Armazenamento do óleo

O óleo já dessolventizado foi armazenado em frascos âmbar de 1L e mantido ao abrigo da luz a uma temperatura em torno de 20 °C pra evitar a oxidação.

3.6 - Produção do biodiesel

3.6.1 - Otimização aplicando planejamento fatorial

Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial, foram utilizados os seguintes parâmetros com seus limites de variação mínimos e máximos: concentração de catalisador em relação à massa do óleo usada (X_1) 1,5; 1,3 e 0,8% m/m de NaOH; razão molar (X_2) (álcool etílico: óleo) 12:1, 10:1 e 8:1 e temperatura da reação (X_3) 80, 70 e 50 °C. A combinação desses fatores gerou um planejamento do tipo 3^3 (três variáveis em três níveis) mostrado tabela 6. Para a obtenção dos ésteres etílicos, foram feitas reações de transesterificação etanólica com 10 g de óleo bruto, cujo tempo

zero da reação foi considerado o momento do início da agitação do sistema, imediatamente após a adição da solução EtOH/NaOH ao óleo. A reação de cada experimento estendeu-se por uma hora. Após este período, cada ensaio foi deixado em repouso para que ocorresse a separação de fases e posterior análise do rendimento.

Tabela 6 - Planejamento fatorial 3^3 realizado para obtenção do melhor rendimento de ésteres etílicos.

N	Fatores			N	Fatores			N	Fatores		
	X ₁	X ₂	X ₃		X ₁	X ₂	X ₃		X ₁	X ₂	X ₃
1	-	-	+	10	-	-	-	19	-	-	0
2	0	-	+	11	0	-	-	20	0	-	0
3	+	-	+	12	+	-	-	21	+	-	0
4	-	0	+	13	-	0	-	22	-	0	0
5	0	0	+	14	0	0	-	23	0	0	0
6	+	0	+	15	+	0	-	24	+	0	0
7	-	+	+	16	-	+	-	25	-	+	0
8	0	+	+	17	0	+	-	26	0	+	0
9	+	+	+	18	+	+	-	27	+	+	0

O “software” Statistica 5.0 foi utilizado para calcular os valores dos efeitos, interação e as superfícies de resposta.

3.6.2 - Rendimento dos ésteres etílicos dos ensaios

O rendimento da reação foi calculado pela razão entre a massa de ésteres etílicos produzidos em relação à massa de óleo utilizada.

Após a reação de transesterificação, cada ensaio foi deixado em repouso por 3 horas para total separação das fases. Em seguida a fase inferior (glicerina) foi retirada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e a fase superior foi então aquecida a uma temperatura de 90 °C para total eliminação do álcool etílico remanescente. O recipiente contendo a massa de ésteres etílicos foi pesado e o valor foi anotado. O mesmo foi pesado antes da reação de transesterificação e seu valor foi anotado. A massa de

ésteres etílicos foi calculada por diferença de peso dos recipientes e o rendimento foi expresso em % m/m com relação à massa inicial de óleo, 10,0 g.

3.6.3 - Obtenção dos ésteres etílicos

Para a obtenção dos ésteres etílicos a reação de transesterificação foi realizada em 6 etapas totalizando um volume de 3,00 L de óleo, nas condições otimizadas. Para cada etapa utilizaram-se uma massa de 500,0 g de óleo, 415,0 mL de álcool etílico p.a. da marca Petroquímicos com 99% de pureza e 5,000 g de NaOH da marca Vetec. A mistura pré aquecida a 50 °C foi adicionada a 500,0 g de óleo também pré aquecido a 50 °C, iniciando a reação. O tempo de reação foi de 60 min. Foram adicionados 100,0 g de glicerina da marca Vetec aos 59 minutos de reação para acelerar a formação da fase inferior. Isso resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres etílicos e uma fase inferior contendo a glicerina, formada pela reação e a que foi adicionada, o excesso de etanol, o hidróxido de sódio que não reagiu e os sabões formados durante a reação.

Após a separação das duas fases por decantação, a purificação dos ésteres foi feita conforme FERRARI et al. (2005), utilizando uma solução contendo 150,0 mL de água destilada a 80 °C e 0,50 mL de HCl concentrado da marca Merck. Com isso o catalisador remanescente da reação foi neutralizado, fato confirmado com a análise da água de lavagem com indicador fenolftaleína 1%. A fase aquosa foi separada do éster por decantação e os traços de umidade foram eliminados pela filtração posterior com sulfato de sódio comercial da marca Merck.

3.7 - Preparação das amostras

Misturas de diesel/biodiesel foram preparadas com frações de 5% e 20% de biodiesel.

O diesel puro utilizado para o preparo das misturas foi proveniente de um posto da cidade de Viçosa de bandeira Esso.

Os volumes de diesel e biodiesel necessárias para preparação das amostras B5 e B20, estão relacionados com e o número após a letra B o qual indica o percentual do biodiesel adicionado ao óleo diesel mineral.

3.8 - Preparo das soluções

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico, não tendo sido submetidos a qualquer tratamento adicional. Foi utilizada água deionizada em todos os experimentos. As soluções também foram preparadas com água deionizada. Toda a vidraria foi devidamente limpa com detergente, água e água deionizada.

3.8.1 - Solução de hidróxido de sódio $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

O hidróxido de sódio não é um padrão primário porque sempre contém certa quantidade indeterminada de água e de Na_2CO_3 adsorvida no sólido. Por esta razão é necessário preparar uma solução de NaOH de concentração próxima daquela desejada e determinar a sua concentração real através de titulações contra amostras de padrão primário (BACCAN et al., 2001)

Para a solução de concentração $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ pesaram-se cerca de 2,100 g de NaOH em pastilhas e dissolveram-se em 300,0 mL de água deionizada previamente fervida e resfriada. Verteu-se a solução para um balão volumétrico de 500,0 mL e completou-se o volume. A solução foi armazenada em um frasco de plástico de 500,0 mL.

3.8.2 - Solução de ácido clorídrico $\approx 0,500 \text{ mol L}^{-1}$

O ácido clorídrico também não é um padrão primário e por isso torna-se necessário padronizá-lo. Sabe-se que o cloridreto (HCl gasoso) tem uma massa molar de $36,5 \text{ g mol}^{-1}$ e que uma solução saturada deste gás fornece uma solução 35,6% (m/m) de HCl, com uma densidade de $1,18 \text{ g mol}^{-1}$ (BACCAN et al., 2001).

Dessa forma, no preparo desta solução, mediram-se 20,90 mL de ácido clorídrico concentrado e dilui-se em 100,0 mL de água deionizada em um balão de 500,0 mL. Após resfriamento da solução completou-se o volume com água deionizada.

3.8.3 - Solução de tiosulfato de sódio $\approx 0,100 \text{ mol L}^{-1}$

Esta solução foi preparada com água deionizada recentemente fervida e resfriada. Pesaram-se cerca de 25,00 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e dissolveram-se em 200,0 mL de água. Ver-teu-se o conteúdo em um balão volumétrico de 1,00 L, adicionou-se 0,100 g de carbonato de sódio da marca Vetec com 99,5% de pureza e completou-se o volume com água deionizada.

3.8.4 - Solução de alcoólica de KOH a 4% (m/v)

Pesaram-se 4,000 g de KOH da marca Vetec com 85% de pureza e dissolveram-se em 25,00 mL de álcool etílico 95% da marca Vetec. Ver-teu-se o conteúdo em um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com álcool etílico 95%, homogeneizando a solução.

3.8.5 - Solução saturada de KI

Adicionou-se KI da marca Vetec com 99% de pureza em 200,0 mL de água deionizada até a formação de um corpo de fundo.

3.8.6 - Solução neutra de éter etílico-álcool (2:1)

Mediram-se 300,0 mL de éter-etílico p.a. da marca Isofar e 150,0 mL de álcool-etílico p.a. 95%. Misturaram-se os referidos volumes e a solução foi armazenada em frasco âmbar.

3.8.7 - Solução de fenolftaleína 1%

Pesou-se 1,000 g de fenolftaleína e dissolveu-se em 60,00 mL de álcool etílico 95% da marca Vetec com 98% de pureza. Transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água deionizada.

3.8.8 - Solução de amido 1%

Pesaram-se 5,000 g de amido p.a. da marca Pro-analysis e 0,005 g de iodeto de potássio. Triturou-os com um pouco de água. Adicionou-se a suspensão em 250,0 mL de água quente sob agitação e prosseguiu-se o aquecimento até que se obtivesse uma solução clara. Após o resfriamento, a solução foi filtrada, transferida para um recipiente plástico bem fechado e reservada em um refrigerador.

3.8.9 - Solução padrão de 1.000 mg L⁻¹ de fósforo

Pesaram-se exatamente 4,391 g de KH₂PO₄ da marca Synth com 92% de pureza previamente seco em estufa a 120 °C por 2 horas e dissolveu-se em 25,00 mL de água deionizada. Verteu-se a solução para um balão volumétrico de 1,00 L e completou-se com água deionizada.

3.8.10 - Solução padrão de 8,00 mg L⁻¹ de fósforo.

Retirou-se uma alíquota de 4,00 mL da solução-padrão de 1.000 mg L⁻¹ de fósforo, transferiu-se para um balão volumétrico de 500,0 mL e completou-se o volume com água deionizada homogeneizando a solução.

3.8.11 - Solução 725

Pesou-se 0,500 g de carbonato de bismuto (III) da marca Synth com 92% de pureza e dissolveu em 100,0 mL de água deionizada. A solução

resultante foi transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL, e, em seguida, adicionou-se lentamente 69 mL de H₂SO₄ concentrado da marca Merck. Em um recipiente separado, dissolveu-se 10,00 g de molibdato de amônio p.a. da marca Vetec com 81% de pureza. Verteu-se o conteúdo do recipiente sobre o balão contendo carbonato de bismuto (III) e completou-se o volume com água deionizada homogeneizando a solução.

3.8.12 - Reagente de trabalho para a determinação de fósforo

Em um balão volumétrico de 250,0 mL adicionaram-se 50,00 mL da solução 725 mais 2,000 g de ácido ascórbico da marca Vetec com 99% de pureza e completou-se o volume do balão com água deionizada.

3.9 - Padronizações das soluções

3.9.1 - Padronização da solução de NaOH \approx 0,100 mol L⁻¹

Após o preparo da solução de NaOH, a mesma foi padronizada com o sal biftalato de potássio da marca Vetec com 99,5% de pureza previamente seco em estufa por 2 horas a 110 °C. Pesaram-se três massas entre 0,6 e 0,7g do sal ($m_1 = 0,650$ g; $m_2 = 0,710$ g e $m_3 = 0,690$ g) em elernmeyers. Adicionaram-se 25,00 mL de água deionizada e agitou-se até a completa dissolução do sal. Com o auxílio de uma bureta adicionou-se a solução de NaOH utilizando gotas de fenolftaleína 1% como indicador até o aparecimento de uma leve e constante coloração rosa. Os volumes obtidos nas titulações foram respectivamente: $v_1 = 3,40$ mL; $v_2 = 3,60$ mL e $v_3 = 3,60$ mL.

Calculou-se então, através dos dados experimentais obtidos, a concentração de NaOH e anotou-se o fator de correção ($f_c = 0,947$).

3.9.2.- Padronização da solução tiossulfato de sódio \approx 0,100 mol L⁻¹

O tiossulfato de sódio hidratado, Na₂S₂O₃.5H₂O, não pode ser usado como padrão primário, pois não se tem certeza quanto ao seu conteúdo de

água, devido à sua natureza eflorescente. Quando anidro, este sal é estável a 120 °C durante muito tempo, podendo então, sob estas condições, ser usado como padrão primário (BACCAN et al., 2001).

Para a padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,100 mol L⁻¹, pesaram-se três amostras de K₂Cr₂O₇ da marca Isofar com 99% de pureza previamente seco em estufa por 2 horas e 30 minutos a 120 °C (m₁= 0,240 g; m₂= 0,201 g e m₃= 0,221 g) e dissolveu-se cada amostra em 50,00 mL de água deionizada. Em seguida, adicionaram-se às amostras 2,000 g de iodeto de potássio e 8,00 mL de ácido clorídrico concentrado. Homogeneizaram-se as amostras e titularam-se com a solução de tiosulfato sob agitação mecânica constante até que a cor da solução apresentasse uma coloração verde-amarelado. Neste momento adicionaram-se 3,00 mL de solução de amido e continuou-se a titulação até a brusca mudança de cor azul para verde puro.

Os volumes obtidos nas titulações foram respectivamente: v₁= 49,10 mL; v₂= 42,80 mL e v₃= 45,20 mL. Calculou-se então, através dos dados experimentais obtidos, a concentração da solução de tiosulfato de Sódio e anotou-se o fator de correção (fc= 0,997).

3.9.3 - Padronização da solução ácido clorídrico ≈ 0,500 mol L⁻¹

Para a padronização da solução de ácido clorídrico utilizou-se o carbonato de sódio que é um padrão primário. O sal foi previamente seco em estufa a 270 °C por 1 hora.

Pesaram-se 3 amostras de carbonato de sódio com massas variando entre 0,200 a 0,250 g (m₁= 0,201 g; m₂= 0,201 g e m₃= 0,206 g). Transferiram-se as massas para erlenmeyers de 250,0 mL e adicionaram-se 250,0 mL de água deionizada em cada erlenmeyer até a completa dissolução do sal. Adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína 1% como indicador e com o auxílio de uma bureta titularam-se as amostras com solução de ácido clorídrico até o desaparecimento da coloração rosa.

Os volumes obtidos nas titulações foram respectivamente: v₁= 30,00 mL; v₂= 30,70 mL e v₃= 31,80 mL.

Calculou-se então, através dos dados experimentais obtidos, a concentração da solução de ácido clorídrico e anotou-se o fator de correção. ($f_c = 1,023$)

3.10 - Avaliações das amostras

As amostras analisadas foram: Diesel mineral, B5, B20 e B100.

As análises foram realizadas com duas ou três determinações. O branco de reagentes foi realizado em triplicata com o objetivo de avaliar possíveis interferentes.

3.10.1 – Determinação do índice de iodo

Adicionaram-se a um erlenmeyer de 250,0 mL, exatamente 0,1500 g de $K_2Cr_2O_7$ p.a. seco em estufa por 2 h e resfriado em dessecador, 30,00 mL de água deionizada, 5,00 mL de solução saturada de KI, cerca de 0,100 g da amostra e 5,00 mL de HCl concentrado. Deixaram-se as amostras em repouso, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente durante 30 minutos. Após o tempo previsto, realizou-se uma titulação com solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,099 \text{ mol L}^{-1}$ até o aparecimento de uma coloração levemente alaranjada. Em seguida adicionaram-se 2,00 mL de solução de amido 1% como indicador e prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento da coloração azulada.

3.10.2 - Determinação do índice de acidez

Pesaram-se cerca de 2,000 g das amostras em erlenmeyers de 125,0 mL, adicionaram-se 25,00 mL da solução neutra de éter etílico-álcool (2:1), duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução padronizada de NaOH $0,095 \text{ mol L}^{-1}$.

3.10.3 - Determinação do índice de saponificação

Pesaram-se 2,000g de cada amostra em frascos erlenmeyer de 250,0 mL, adicionaram-se, com auxílio de uma bureta, exatamente 20,00 mL de solução de alcoólica de KOH a 4% m/v. A solução obtida foi aquecida à ebulição branda durante 30 minutos. Após o resfriamento da solução, adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína e titularam-se com solução padronizada de ácido clorídrico $0,61 \text{ mol L}^{-1}$.

3.10.4 - Determinação do índice de ésteres

O índice de ésteres foi determinado através da diferença entre os índices de saponificação e de acidez, e refere-se à massa de KOH em mg necessária para reagir com os ésteres presentes em um grama de amostra.

3.10.5 - Determinação da estabilidade à oxidação

Em um kitassato de 50,00 mL foram pesadas exatamente 5,000 g da amostra B100. Colocou-se uma barra magnética dentro do kitassato para agitar e aumentar o contato do oxigênio com o óleo. A vidraria foi vedada com uma rolha de borracha e na parte posterior da rolha foi inserido um termômetro da marca Labortherm-N Skalenwert 1K e um capilar por onde o ar foi borbulhado. Todo o sistema foi vedado com adesivo vedante (borracha de silicone acético incolor) da marca Flexite. Esperou-se 30 minutos para que o adesivo se secasse totalmente e então o kitassato foi colocado sob uma chapa aquecedora da marca Tecnal, modelo TE com agitador magnético. Assim que a temperatura do termômetro atingiu $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ iniciou-se o borbulhamento de ar com um fluxo constante de 10 L h^{-1} . O gás exalado do óleo foi borbulhado em um béquer com água deionizada no qual foi colocada uma cela condutimétrica conectada a um condutivímetro da marca Jenway modelo 4010. A água contida no béquer também estava sob agitação constante para leitura da condutividade. A variação da condutividade do meio foi monitorada e registrada a cada 30 minutos. Com auxílio de um programa gráfico (Origin® 7.5) e utilizando os resultados

obtidos da condutividade em função do tempo, foi construído um gráfico e através deste determinou-se o ponto de indução (PI).

Para a determinação dos produtos voláteis da oxidação, repetiu-se todo o experimento borbulhando o gás exalado do óleo em hexano.

3.10.6 - Determinação das cinzas sulfatadas

Pesaram-se 10,00 g das amostras em cadinhos de porcelana de massas conhecidas da marca Pavan e em seguida adicionaram-se cerca de 2,000 g de óxido de magnésio da marca Vetec com 97% de pureza. As amostras foram levadas até a estufa por 45 minutos e em seguida colocados em uma mufla da marca Jung J-200 modelo 0612 e calcinadas a 800 °C por 90 minutos.

Os cadinhos foram retirados da mufla, resfriados em dessecador e pesados. Adicionaram-se sobre as cinzas 3,00 mL de ácido fluorídrico para eliminação da sílica. Os cadinhos foram aquecidos em um bico de Bunsen até que todo o ácido evaporasse. Mais uma vez as amostras foram levadas à mufla a 800 °C por mais uma hora. Após este tempo, os recipientes foram colocados no dessecador e em seguida foram pesados. Repetiu-se o aquecimento na mufla por mais duas vezes até que o peso dos cadinhos não variasse mais. Por diferença de peso constatou-se a massa de cinzas sulfatadas nas amostras.

3.10.7 – Determinação da corrosividade ao cobre

Colocaram-se 25,00 mL de cada amostra em tubos de ensaio e adicionaram-se aos tubos placas de cobre quadradas com 2,00 cm de lado. Os tubos foram deixados em um banho a 50 °C por 3 horas. Após o tempo de reação, as placas foram retiradas e lavadas com hexano p.a. da marca Vetec com 99% de pureza e comparadas com a tabela de cores pré-determinada.

3.10.8 - Determinação de Na, K, Ca e Mg

Pesaram-se exatamente 5,000 g da amostra B100 em um cadinho de porcelana e aqueceu-se até total queima do óleo. Em seguida, a amostra foi levada para a mufla a 800 °C por 90 minutos. Por último, adicionaram-se ao cadinho 10,00 mL de solução de ácido clorídrico-água (1:2) e verteu-se o volume em um balão de 25,00 mL e completou-se o volume com água deionizada. A análise foi feita em um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian spectr modelo AA-200.

3.10.9 - Determinação de fósforo

Pesaram-se 2,000 g de amostra em um cadinho de porcelana e adicionou-se 0,7500 g de óxido de magnésio. Levou-se o cadinho com a amostra e o óxido de magnésio para a estufa por 40 minutos. Em seguida, a amostra foi levada para a mufla a 800 °C por 90 minutos. Após resfriamento da amostra, o cadinho foi lavado com 10,00 mL de água deionizada e o volume foi vertido para um balão volumétrico de 25,00 mL. Adicionaram-se 5,00 mL do reagente de trabalho e completou-se o volume com água deionizada. Aguardou-se 30 minutos e em seguida fez-se a leitura da absorvância.

Pra a construção da curva analítica, adicionaram-se 5,00 mL de reagente de trabalho e solução padrão de fósforo 8,000 mg L⁻¹ em balões de 10,00 mL nesta ordem: 0,00 mL; 0,50 mL; 1,00 mL; 1,50 mL; 2,00 mL e 2,50 mL. Completou-se o volume com água deionizada e após 30 minutos fez-se a leitura da absorvância.

A leitura foi feita em um espectrofotômetro HITACHI modelo U - 2000 em cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico no comprimento de onda 725 nm. Os dados de absorvância foram relacionados graficamente com as concentrações de fósforo e calculou-se a equação de regressão.

3.10.10 - Determinação da massa específica

As determinações das massas específicas foram feitas em 3 temperaturas: 15 °C, 20 °C e 40 °C. Para todas as determinações, utilizou-se um picnomêtro de 10,00 mL da marca Pirex. Antes das determinações o picnomêtro foi lavado, seco e pesado. Em seguida, verteu-se a amostra sobre o mesmo até que transbordasse. Na parte superior foi colocado um capilar próprio do aparelho. Secou-se o excesso de amostra e novamente fez-se a pesagem do picnômetro com a amostra. Por diferença de peso e conhecendo-se o volume exato do aparelho pôde-se calcular os valores das massas específicas de cada amostra.

3.10.11 - Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática das amostras foi medida em viscosímetro do tipo Oswald de capilar 100 da marca Schott na temperatura de 40 °C mantida constante em um banho conforme a figura 7.



Figura 7- Montagem do aparelho para medida de viscosidade cinemática.

A determinação da constante do aparelho foi calculada através do tempo de escoamento da água deionizada. Introduziu-se no equipamento 10,00 mL do líquido a ser determinado. Com o auxílio de uma pêra de borracha, promoveu-se a subida do líquido até cerca da metade do bulbo

mais alto deixando-o escoar e medindo-se o tempo gasto para percorrer da primeira até a segunda marca no segundo bulbo. A constante do aparelho foi calculada através dos dados do tempo gasto pela água deionizada para percorrer todo o caminho pré-determinado. As medidas da viscosidade cinemática das amostras foram realizadas da mesma forma.

3.10.12 – Cromatografia

As análises cromatográficas foram realizadas em equipamento Shimadzu QP5000, coluna capilar Supelcowax 10 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme da fase estacionária. O gás de arraste foi o nitrogênio na vazão 1,3 mL min^{-1} . A injeção ocorreu a 220 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura inicial da coluna foi de 60 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos. A rampa de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 220 $^{\circ}\text{C}$ e 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 320 $^{\circ}\text{C}$, mantendo a temperatura final por 20 minutos. O tempo total de análise foi de 52 minutos e a faixa de massa detectada foi entre 40 e 400 m/z com intervalo de varredura de 0,5 s. A sensibilidade do detector foi 2,0 kV. O óleo foi diluído em hexano 1:100 (v/v).

Foram analisadas as amostras: B100, o óleo oxidado e a mistura (hexano + produtos voláteis da oxidação) proveniente da oxidação do B100.

Na determinação quantitativa dos componentes das amostras, utilizou-se como padrão externo o tetracosano.

No preparo da amostra B100 pesaram-se $9,50 \times 10^{-2}$ g da amostra e diluíram-se em 5,00 mL de diclorometano correspondendo a $1,90 \text{mg mL}^{-1}$. Foi adicionado $1,02 \times 10^{-2}$ g de tetracosano na solução da amostra como padrão externo correspondendo a $2,18 \text{mg mL}^{-1}$.

No preparo da amostra B100 oxidada pesaram-se $1,02 \times 10^{-2}$ g da amostra e diluíram-se em 5,00 mL de diclorometano correspondendo a $2,04 \text{mg mL}^{-1}$. Foi adicionado $1,10 \times 10^{-2}$ g de tetracosano na solução da amostra como padrão externo correspondendo a $2,20 \text{mg mL}^{-1}$.

A partir desses valores foram calculadas as % absolutas de cada componente.

Resultados e Discussão

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises do Biodiesel de *Mabea fistulífera* Mart. bem como das misturas biodiesel/diesel foram realizadas baseadas nas normas de American Society of testing and Material (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas pela Resolução nº. 41 2 42 da ANP e do diesel baseada na Portaria 310/2001 da ANP.

As sementes de canudo de pito apresentaram um rendimento de extração em torno de 33,5% (m/m). Comparando-se este valor com os teores representados na tabela 5 do item 2.5 observa-se que o mesmo assemelha-se à semente de açafrão além de possuir um teor maior que as sementes de oliva, algodão e soja.

4.1 - Planejamento fatorial

Analisando-se os resultados obtidos na realização do planejamento fatorial, o ensaio que exibiu melhor rendimento em éster etílico ($91,00 \pm 2\%$) foi o 16 de razão molar álcool/óleo 12:1, concentração de catalisador 1,0% m/m de NaOH e temperatura de reação 50 °C para o tempo de reação de 60 minutos. Em contrapartida, os experimentos com menor rendimento em éster foram 2 e 3.

A tabela 7 mostra os valores dos rendimentos das reações de acordo com os ensaios realizados.

Tabela 7- Valores dos rendimentos das reações de acordo com os ensaios realizados.

Ensaio	Rend. (%)	Ensaio	Rend. (%)	Ensaio	Rend. (%)
1 (- - +)	73,04	10 (- - -)	75,68	19 (- - 0)	72,04
2 (0 - +)	43,04	11 (0 - -)	68,43	20 (0 - 0)	74,77
3 (+ - +)	56,16	12 (+ - -)	76,31	21 (+ - 0)	67,97
4 (- 0 +)	72,77	13 (- 0 -)	75,98	22 (- 0 0)	70,08
5 (0 0 +)	63,15	14 (0 0 -)	68,01	23 (0 0 0)	73,56
6 (+ 0 +)	72,66	15 (+ 0 -)	65,28	24 (+ 0 0)	70,85
7 (- + +)	79,41	16 (- + -)	91,96	25 (- + 0)	77,91
8 (0 + +)	83,17	17 (0 + -)	74,52	26 (0 + 0)	74,57
9 (+ + +)	76,08	18 (+ + -)	72,51	27 (+ + 0)	69,80

A tabela 8 apresenta os efeitos que foram significativos a um nível de 80% para este experimento.

Tabela 8- Efeito estimado, erro padrão e grau de significância estatística (α)

Variáveis	Efeito estimado	Erro padrão	n	α
Média	71,68012	1,830287	39,16333	0,000000
(1) Var 1 (Linear)	-4,76444	3,684036	-1,29327	0,210658
Var 1 (Quadrática)	-6,27974	3,666453	-1,71276	0,102219
(2) Var 2 (Linear)	9,05667	3,684036	2,45835	0,023202
Var 2 (Quadrática)	1,55292	3,666453	0,42355	0,676416
(3) Var 3 (Linear)	-5,42667	3,684036	-1,47302	0,156310
Var 3(Quadrática)	-1,81782	3,666453	-0,49580	0,625441

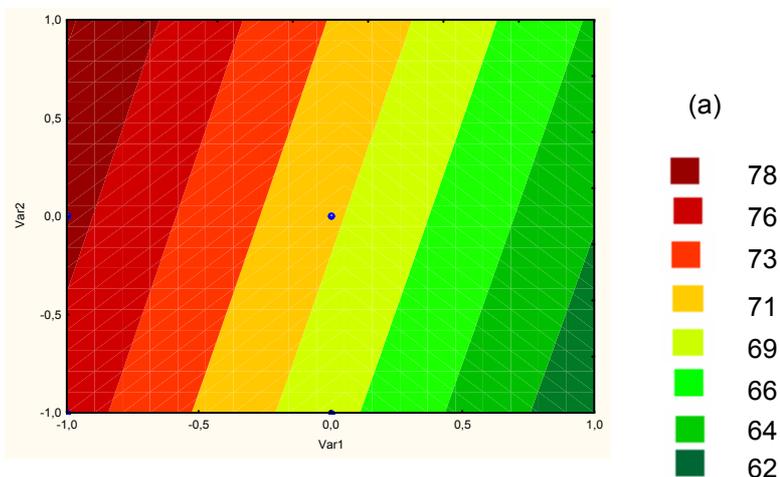
Pela análise da tabela 8, verifica-se que a variável 2, razão molar foi a que mais influenciou no rendimento da reação, mas apenas o efeito linear é significativo. Já para a variável 1, catalisador, apenas o efeito quadrático foi significativo e este possui um efeito negativo, diminuindo o rendimento da reação. A variável 3, temperatura, influenciou negativamente na resposta

O modelo escolhido foi o quadrático sem os termos cruzados cuja equação que descreve as superfícies da figura 8 é:

$$Y(X_1, X_2, X_3) = 67,87 - 6,26 X_1 + 0,06 X_1^2 + 1,62 X_2 - 1,015 X_2^2 - 1,85 X_3 + 0,01 X_3^2$$

$(\pm 3,97)$ $(\pm 3,64)$ $(\pm 0,03)$ $(\pm 3,64)$ $(\pm 0,03)$ $(\pm 3,64)$ $(\pm 0,03)$

Foram construídas superfícies de resposta para o planejamento experimental fixando-se sempre a variável 3, conforme a figura 8.



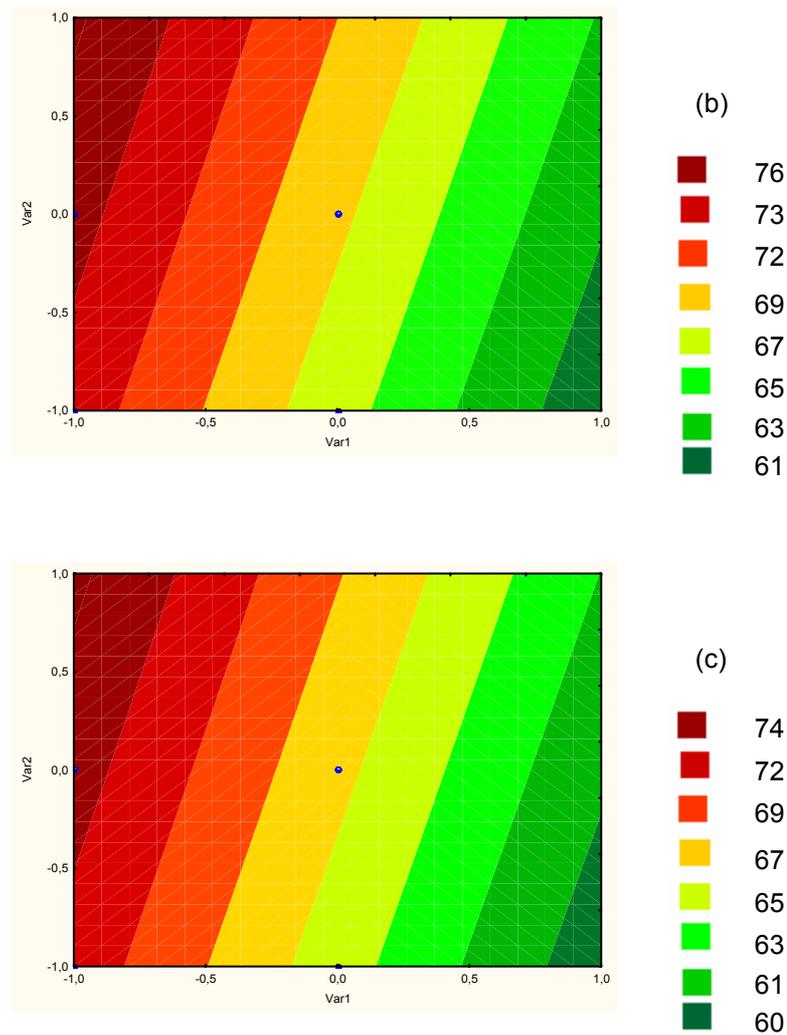


Figura 8 - Projeção das superfícies de respostas relativas aos rendimentos do processo de transesterificação. Var_1 representa a % de catalisador, Var_2 representa a razão molar álcool / óleo. (a), (b) e (c) referem-se à Var_3 que foi fixada em cada caso sendo: -, 0 e + respectivamente.

Nos eixos X e Y da figura 8 são mostradas as variáveis codificadas da % de catalisador e a razão molar álcool/óleo respectivamente (Var_1 e Var_2). A temperatura (Var_3) foi fixada em cada caso, uma vez que esta pouco interferiu no rendimento. À medida que se aumenta a temperatura ocorre um decréscimo no rendimento. Isto pode ser observado em (a), quando a temperatura foi fixada em -1 (50 °C) a projeção de maior rendimento foi em torno de 78%. Já em (c) onde seu valor foi fixado em 1, (80 °C), tem-se a mesma tendência como resposta e o rendimento máximo foi de 74%.

A análise dos gráficos da figura 9 mostra que o máximo está em torno do ensaio 16 (- + -). Há uma tendência de aumento no rendimento em ésteres com a redução da porcentagem de catalisador e aumento da razão molar. A razão molar etanol /óleo foi um dos fatores importantes que afetaram a conversão aos ésteres etílicos. A figura 9 traz os gráficos que relacionam a razão molar álcool/ óleo e o rendimento dos ésteres etílicos nas três possíveis concentrações de catalisadores e nas três temperaturas utilizadas.

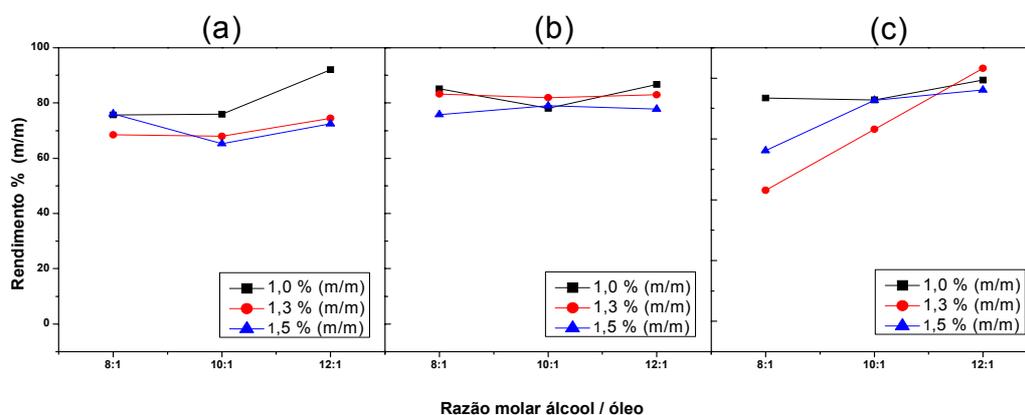


Figura 9- Gráficos da relação da influência da razão molar entre álcool e óleo no rendimento das reações: (a) à 50 °C; (b) à 70 °C e (c) à 80 °C.

Devido à natureza reversível do processo de transesterificação, onde um aumento na proporção do agente transesterificante desloca o equilíbrio da reação em direção à formação de mais produto. A análise dos resultados do planejamento fatorial nos gráficos da figura 9 demonstra que a razão molar é a variável mais importante, pois apresentou o maior poder de influência sobre o rendimento da reação. Para melhores rendimentos, as razões molares ocorreram nos ensaios 7, 8 e 16. Além disso, verificou-se que a diminuição da concentração de catalisador retarda a velocidade do processo, requerendo assim maior tempo de reação. Observou-se ainda um efeito negativo no aumento da temperatura sobre o sistema, o que está associado ao menor rendimento e possivelmente ao equilíbrio termodinâmico dessa reação.

ENCIMAR et al. (2002) fez uso do planejamento experimental na transesterificação etílica do óleo de alcachofra (com composição similar ao óleo de girassol), alcançando rendimento máximo de 94,5% para razão molar etanol/óleo de 12:1, 1% m/m de NaOH e 75 °C.

Alguns autores como SERDARI et al. (1999) afirmam que temperatura de reação acima de 60 °C deve ser evitada, pois esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise e que a transesterificação pode ser realizada satisfatoriamente à temperatura ambiente. Testes preliminares realizados no LINQ com temperaturas elevadas e tempos prolongados de reação reafirmaram a ocorrência de saponificação.

Segundo DABDOUB et al. (2003), a glicerina é um produto de valor comercial e que possui inúmeras aplicações industriais, porém a glicerina obtida no processo de produção do biodiesel apresenta-se mais escura e contendo algumas impurezas. Sendo assim, há um grande interesse na sua purificação e no seu reaproveitamento, o que já vem sendo estudado, pois isto levaria à viabilização do processo, permitindo que o biodiesel se torne competitivo no mercado de combustíveis. Toda a glicerina resultante dos processos de transesterificação foi recolhida para posterior purificação.

4.2 - Análises realizadas

4.2.1- Determinação do índice de iodo

Um dos meios mais comumente utilizados para se inferir sobre a susceptibilidade de um determinado óleo à oxidação é a avaliação de seu número de iodo. O número de iodo revela o número de insaturações de uma determinada amostra e esse valor constitui um dos parâmetros de identidade dos óleos vegetais (RAMOS et al., 2003).

Geralmente um baixo valor de índice de iodo, aproximadamente 25 ou menos, significa que o óleo bruto pode ser adicionado puro ao diesel mineral podendo ser utilizado para aplicações a longo prazo nos motores diesel não modificados. Contudo, altos índices de iodo não podem ser considerados aditivos quando em sua forma *in natura*, devendo passar por um processo

prévio a fim de diminuir o valor do índice de iodo. Tal índice pode ser reduzido facilmente pela hidrogenação do óleo, uma vez que o hidrogênio quebra a ligação dupla e converte a gordura ou o óleo em um óleo saturado e reduz a tendência do óleo polimerizar (CALAIS & CLARK, 2007).

A tabela 9 apresenta os valores de índices de iodo para algumas espécies oleaginosas.

Tabela 9 – Fontes de óleos e seus respectivos valores de iodo.

Óleo	Valores de iodo
coco	10
semente de palma	37
palma	54
oliva	81
soja	85
amendoim	93
semente de colza	98
algodão	105
girassol	125
linhaça	178
sardinha	185

Fonte: Calais & Clark (2007)

Neste estudo, o valor do índice de iodo encontrado para a amostra de óleo de canudo de pito foi de 115,7 g I₂/100 g de óleo, semelhante ao óleo de algodão e girassol conforme a tabela acima. Em seu trabalho, FERRARI et al. (2005), obtiverem um índice de iodo para o biodiesel de soja de 104,4 g I₂/ 100 g de amostra. O valor do índice de iodo informa as quantidades de ligações insaturadas no óleo, e de acordo com o resultado apresentado, não ocorreu nenhum processo de oxidação significativa.

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura. Ele representa a verdadeira insaturação das gorduras ou dos ácidos graxos quando as duplas ligações não são “conjugadas” e nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos a adição de halogênio é incompleta, ou seja, não é quantitativa (MORETO & FETT, 1998).

A ANP não cita o valor de referência para índice de iodo no biocombustível. A análise geralmente é realizada no óleo *in natura*. Contudo, a tabela 10 trás os valores dos índices de iodo nos ensaios realizados nas amostras estudadas.

Tabela 10 - Amostras estudadas e seus respectivos valores de iodo.

Amostras	Índice de iodo (g I ₂ / 100 g)
Diesel	0,66 ± 0,26
B5	4,67 ± 0,14
B20	6,37 ± 0,18
B100	11,09 ± 0,99
Óleo Bruto	115,7 ± 0,83

± estimativa desvio padrão

Os estudos realizados nas amostras com percentuais de biodiesel estão representados na figura 10.

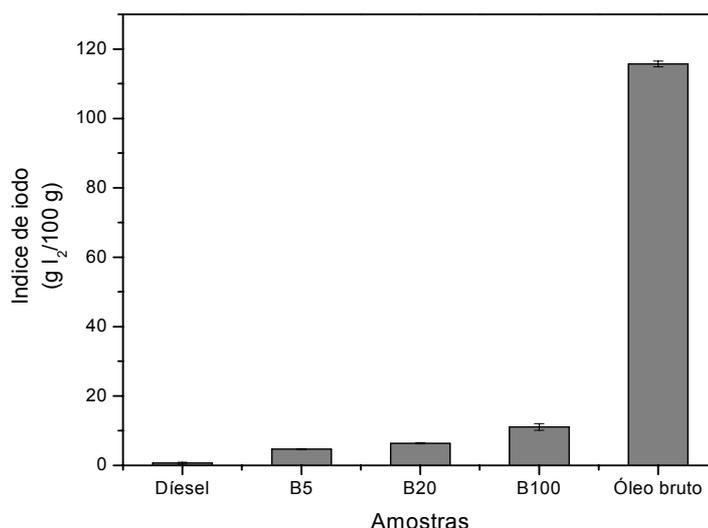


Figura 10 - Gráfico do efeito da adição de biodiesel de canudo de pito na amostra de diesel mineral sobre o índice de iodo.

De acordo com as análises realizadas nas amostras estudadas, o gráfico da figura 10 representa a variação dos índices de iodo antes e após o processo de transesterificação do óleo de canudo de pito além das misturas realizadas com biodiesel de canudo de pito ao diesel mineral. Observa-se que houve uma redução em torno de 10 vezes no valor do índice de iodo do óleo antes e depois do processo de transesterificação.

Diferentes tipos de vegetais apresentam números de iodo semelhantes aos dos triacilglicerídeos de origem. Dessa forma, quando o objetivo é avaliar a estabilidade à oxidação de um determinado óleo, o índice de iodo deixa de ser um método mais adequado uma vez que há óleos diferentes com números de iodo semelhantes, porém, com estabilidade a oxidações consideravelmente distintas. O valor do iodo é uma medida importante que serve para a estimativa do grau de insaturação do combustível. Esta propriedade influencia extremamente a oxidação do combustível e o tipo de produtos e de depósitos do envelhecimento formados em injetores dos motores diesel. De acordo com os métodos reguladores, os óleos a serem utilizados como combustível devem ter um valor do iodo abaixo de 115 g I₂ por 100 g da amostra.

4.2.2 - Determinação do índice de acidez

A determinação do índice de acidez é um procedimento para avaliar os constituintes dos produtos de petróleo e os lubrificantes que são solúveis nas misturas biodiesel/diesel. Os ácidos graxos livres podem conduzir à corrosão e é sintoma de água no combustível ou oxidação do combustível (VAN GERPEN et al., 2004).

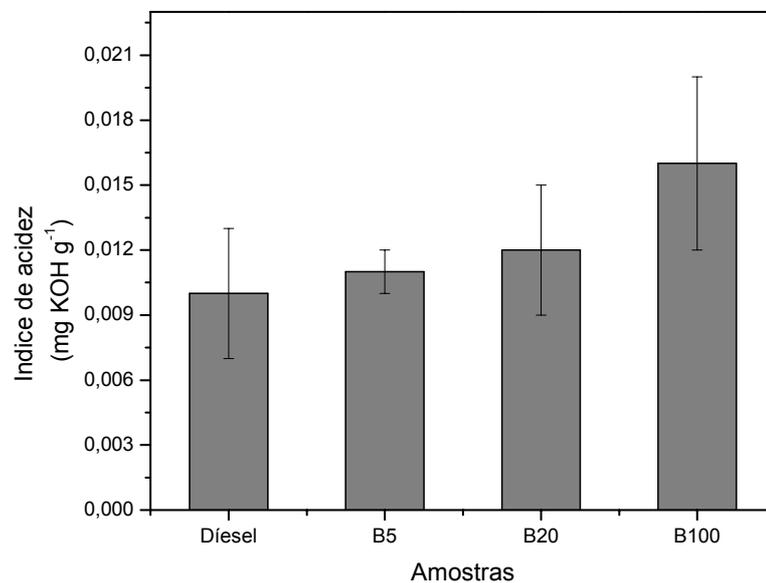
Pelo fato de a acidez livre de um óleo ser uma característica intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima, este valor não é uma constante e desta forma, de acordo com a ANP, o valor máximo permitido seria 0,80 mg KOH g⁻¹. Na tabela 11 estão os valores dos índices de acidez nos ensaios realizados com as amostras estudadas.

Tabela 11 - Amostras estudadas e seus respectivos valores de acidez.

Amostras	* Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)
Diesel	$1,0 \times 10^{-2} \pm 0,003$
B5	$1,1 \times 10^{-2} \pm 0,001$
B20	$1,2 \times 10^{-2} \pm 0,003$
B100	$1,6 \times 10^{-2} \pm 0,004$

* Limite máx. ANP: $0,8 \text{ mg KOH g}^{-1}$
 \pm estimativa desvio padrão

Os valores encontrados para o biodiesel puro bem como nas misturas foram expressos na figura 11.

**Figura 11** - Gráfico do efeito da adição de biodiesel de canudo de pito na amostra de diesel mineral sobre o índice de acidez.

Pela análise do gráfico da figura 11, observa-se que tanto para o biodiesel puro (B100) como para as misturas (B5 e B20), os valores estão bem abaixo do máximo permitido caracterizando ainda mais a qualidade do biodiesel de canudo de pito e os benefícios de sua mistura ao diesel mineral.

O biodiesel de óleo de soja produzido por FERRARI et al. (2005), apresentou um valor de índice de acidez de $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Neste trabalho, porém, o valor encontrado para o biodiesel foi muito inferior se comparado com os valores reportados na literatura (tabela 12). Este fato comprova que

a quantidade de ácido graxo livre presente no biocombustível é menor, mostrando que a qualidade do biodiesel relacionado a este parâmetro é superior. FELIZARDO et al., (2006) considera que a presença de influências dos ácidos graxos livres acelera o envelhecimento do motor. O padrão europeu especifica um valor máximo de índice de iodo de 0,5 mg KOH g⁻¹.

A tabela 12 apresenta alguns valores de índices de acidez em diferentes trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 12 – Índice de acidez do biodiesel produzido a partir de diferentes matérias primas.

Matérias primas	Índice de Acidez (mg KOH g⁻¹)
Soja (a)	0,500
Canola (b)	0,557
Algodão (c)	0,550
Babaçu (d)	0,448
Óleo de soja residual (e)	0,470
Milho (f)	0,170
Andiroba (f)	1,87
Canudo de pito	0,016

(a): FERRARI et al., (2004)

(b): ALBUQUERQUE et al., (2006)

(c): CANDEIA et al., (2007)

(d): LIMA et al., (2007)

(e): FELIZARDO et al., (2006)

(f): SILVA, (2005)

De acordo com MORETTO & FETT (1998), a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

Já DANTAS et al. (2006a) afirmam que os índices de acidez e ácidos graxos livres influenciam na hidrólise e oxidação do biodiesel quando em valores altos. Além disso, a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão além do fato de a elevada acidez livre ter ação corrosiva sobre os componentes metálicos

do motor. Em seu trabalho, o valor encontrado de índice de acidez para o biodiesel de algodão foi 0,55 mg KOH g⁻¹.

4.2.3 - Determinação do índice de saponificação

Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução aquosa de álcali (NaOH ou KOH) forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos (sabões) de acordo com a reação da figura 12.

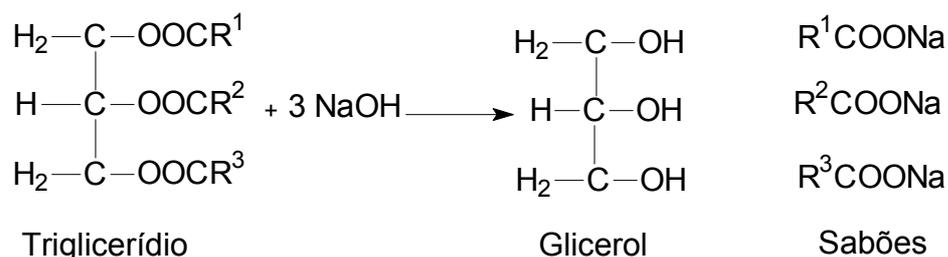


Figura 12 - Equação esquema da transesterificação de triacilglicerídeos onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente.

O índice de saponificação é definido como a quantidade em mg de KOH necessário para saponificar 1,0 g de óleo ou gordura, ou seja, para neutralizar os ácidos graxos livres e ácidos graxos combinados na forma de glicerídeos. O índice de saponificação dos triacilgliceróis varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes e é importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular, em mistura com outros óleos e gorduras. Assim, quanto menor for o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação do óleo.

Na tabela 13 estão os valores dos índices de saponificação nos ensaios realizados com as amostras estudadas.

Tabela 13 - Amostras estudadas e seus respectivos valores de índices de saponificação.

Amostras	Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹)
Diesel	0,0853 ± 0,001
B5	5,740 ± 0,286
B20	18,41 ± 0,477
B100	105,4 ± 0,503

± estimativa desvio padrão

A figura 13 mostra o gráfico da variação do índice de iodo no biodiesel puro e nas misturas.

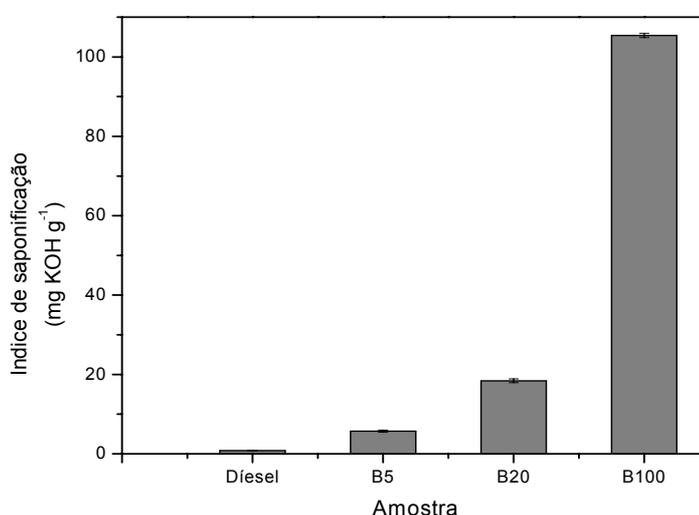


Figura 13 - Efeito da adição de biodiesel de canudo de pito na amostra de diesel mineral sobre o índice de saponificação.

Nota-se que, pela análise do gráfico, apesar de o B100 possuir um índice de saponificação bem maior que as misturas, este valor é bem inferior se comparado aos estudos realizados por LIMA et al. (2007) que obtiveram um índice de saponificação para o biodiesel etílico do óleo de babaçu de $233,767 \pm 1,270$ mg KOH g⁻¹ e DANTAS et al. (2006a) que em seu estudo obtiveram um índice de saponificação para o biodiesel de algodão de 199 mg KOH g⁻¹. Segundo AZEVEDO & LIMA (2001), o valor encontrado para o óleo de mamona foi 180 mg KOH g⁻¹. Contudo, a portaria ANP

nº. 42/04 não cita limite máximo permitido para o biodiesel de qualquer espécie.

A tabela 14 mostra diferentes índices de saponificação para diferentes oleaginosas já estudadas.

Tabela 14 - Índice de saponificação do biodiesel produzido a partir de diferentes matérias primas.

Matérias primas	Índice de Saponificação (mg KOH g⁻¹)
Algodão (a)	199,0
Babaçu (b)	233,7
Soja (c)	201,7
Milho (d)	179,7
Andiroba (c)	193,8
Canudo de pito	105,4

(a): CANDEIA et al., (2007)

(b): LIMA et al., (2007)

(c): CRUZ & LOPES, (2004)

(d): SILVA, (2005)

4.2.4 - Determinação do índice de ésteres

O índice de éster corresponde ao número de miligramas de KOH requeridos na saponificação do óleo neutro contido em um grama de amostra, excluindo o requerido para neutralizar os ácidos graxos livres (MORETTO & FETT, 1998).

A tabela 15 trás os valores dos índices de ésteres nos ensaios realizados com as amostras estudadas.

Tabela 15 - Amostras estudadas e seus respectivos valores de índices de ésteres.

Amostras	Índice de Ésteres (mg KOH g⁻¹)
Diesel	0,841 ± 0,004
B5	5,730 ± 0,286
B20	18,40 ± 0,479
B100	105,0 ± 0,506

± estimativa desvio padrão

Neste trabalho, o índice de ésteres foi previsto a partir dos valores dos índices de saponificação e de acidez, fazendo-se uma subtração destes valores nesta ordem. A figura 14 mostra o gráfico com os possíveis valores de ésteres no biodiesel e suas misturas.

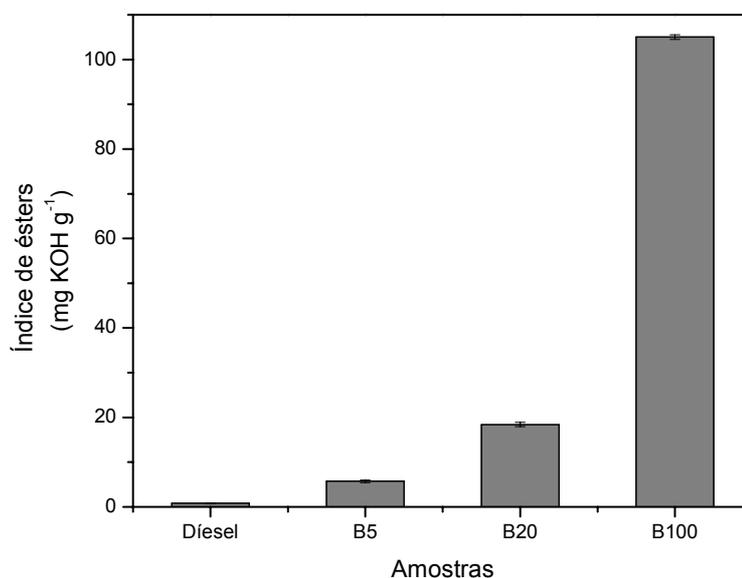


Figura 14- Efeito da adição de biodiesel de canudo de pito na amostra de diesel mineral sobre o índice de ésteres.

Faz-se necessário ressaltar que os valores aqui representados são estimados e que os mesmos serão confirmados posteriormente pela análise cromatográfica.

4.2.5 - Determinação da estabilidade à oxidação

Segundo MORETTO & FEET (1998), o ranço oxidativo está diretamente relacionado com a presença de ésteres monoalquílicos insaturados. Trata-se da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações desses ésteres, cuja reatividade aumenta com o aumento do número de insaturações na cadeia.

Assim, a estabilidade à oxidação é, portanto um parâmetro de grande importância, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por HADORN & ZURCHER (1974 citado

por LUTTERBACH et al., 2006). Também conhecido como método Rancimat o mesmo consiste em expor a amostra a um fluxo de ar (10 L h^{-1}) a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. À medida que as reações de formação de compostos de oxidação (compostos voláteis nestas condições) são intensificadas é verificado um aumento da condutividade da água aonde estes compostos vão sendo borbulhados.

De acordo com deMan & deMan (1984 citado por LUTTERBACH et al., 2006), um súbito incremento onde é observado no ponto PI, denominado de período de indução, acima do qual se constata um rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis. Também segundo deMan & deMan (1984) o PI é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros. Neste trabalho, a análise de oxidação no biodiesel puro foi realizada por um período posterior a 8 horas e trinta minutos de reação e por volta de 412 minutos ocorreu o ponto de indução conforme o gráfico da figura 15.

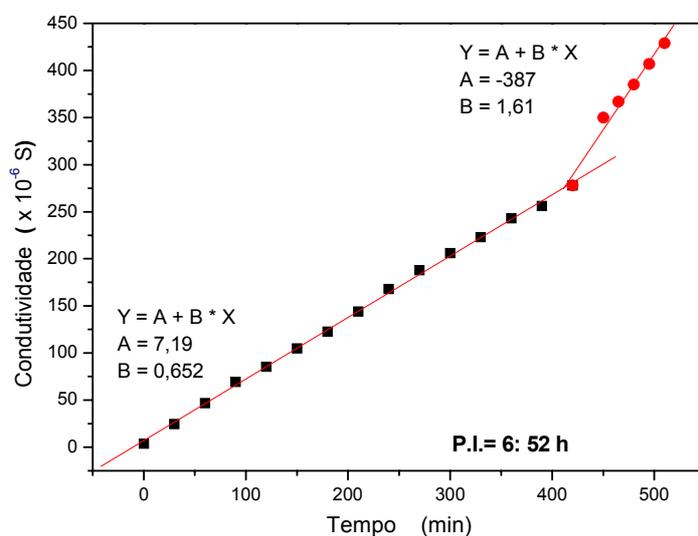


Figura 15 - Condutibilidade em função do tempo para a amostra de biodiesel etílico de canudo de pito.

O gráfico da figura 15 mostra que o ponto de indução para a amostra de biodiesel de canudo de pito ocorreu próximo de 7 horas. Uma vez que o valor mínimo requerido pelos órgãos reguladores é no mínimo 6 horas, o biodiesel produzido se adequa às normas de controle e qualidade.

4.2.6 - Determinação das cinzas sulfatadas

As cinzas sulfatadas é um teste realizado no biodiesel para determinar a quantidade de cinza mineral restante após a queima do combustível. Para o biodiesel, este teste é um indicador importante da quantidade de metais residuais no combustível que poderiam vir do catalisador usado no processo de esterificação. O limite estabelecido pela ANP é de 0,020 % m/m (VAN GERPEN et al., 2004).

FERRARI et al. (2005), obtiveram um valor de cinzas sulfatadas no biodiesel de soja de 0,006% m/m. Neste trabalho, o valor de cinzas sulfatadas encontrado foi 0,0167% m/m e está muito próximo do valor máximo estabelecido pelo órgão regulador. Um dos possíveis fatores que justifica o alto valor de cinzas é o fato de ter promovido a transesterificação no óleo bruto sem nenhum tratamento prévio, degomagem. Isto porque, o óleo bruto possui fosfolipídeos que são antioxidantes naturais, além de cálcio e magnésio.

4.2.7 - Determinação da corrosividade ao cobre

A corrosão pode afetar todos os materiais em contato com o combustível, particularmente os componentes do motor, e equipamento de armazenamento e manutenção. Este parâmetro é uma indicação das possíveis dificuldades de corrosão com cobre, bronze ou outro metal. Esse teste é empregado tanto para o diesel de petróleo como para o biodiesel puro e suas misturas.

A análise da corrosividade ao cobre é um teste comparativo com uma escala de corrosividade padrão, pré-determinada de acordo com a tabela 16.

Tabela 16 – Classificação das tiras de cobre de acordo com ASTM.

Classificação	Designação	Descrição
1	Mancha clara	a. Laranja claro, quase a mesma que a tira polida e ilustrada. b. Laranja escuro.
2	Mancha moderada	a. Vermelho claro. b. Cor da alfazema. c. Multicolorida, cor de alfazema, azul ou cinza, superior ao vermelho claro. d. Prateado. e. Latão ou ouro.
3	Mancha escura	a. Vermelho muito vivo encobrendo a tira de cobre. b. Multicolorido com vermelho e verde, mas não cinza.
4	Corrosão	a. Preto transparente, cinza escuro ou castanho. b. Grafite ou preto com pouco lustro. c. Preto brilhante.

Fonte: VAN GERPEN et al., (2004)

Neste trabalho, tanto no ensaio com o diesel puro quanto nos ensaios com as suas misturas com o biodiesel, de acordo com a tabela 16, a corrosividade apresentou o mesmo valor, 1a, não sendo, portanto, corrosivo às peças de cobre, ligas e outros metais. Segundo CARDOSO et al. (2006), nos estudos feitos nos Estados Unidos com a utilização do biodiesel como combustível nenhuma amostra de biodiesel foi encontrada com medida inferior a classe 1a. Em seu trabalho com o óleo de babaçu, o índice de corrosividade ao cobre observado também foi 1.

4.2.8 - Determinação de Na, K, Ca e Mg

Os valores das concentrações dos metais estão representados na tabela 17. Para cada metal, o limite de detecção (LD - a menor quantidade detectada pelo aparelho) está expresso na tabela abaixo.

Tabela 17 - Valores das concentrações de Na, K, Ca e Mg.

Amostra	Concentração (mg kg ⁻¹)			
	Na	K	Ca	Mg
B100	0,81320	0,25000	3,9634	23,590
LD	0,004 mg L ⁻¹	0,008 µg L ⁻¹	0,020 µg L ⁻¹	0,020 mg L ⁻¹

Observa-se na tabela 17, que os valores encontrados para os metais Na, K e Ca, Mg encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP, uma vez que Na + K apresentaram um valor de 1,0632 mg kg⁻¹ cujo limite máximo permitido é 10 mg kg⁻¹ de óleo analisado.

Contudo, Ca + Mg apresentaram um valor elevado, 27,550 mg kg⁻¹ de amostra. Isto explica o alto valor de cinzas sulfatadas encontrado para o biodiesel de canudo de pito, sendo estes os principais metais que compõem as cinzas.

4.2.9 - Determinação de fósforo

A emissão de fósforo tem que ser controlada para que não haja bloqueio do catalisador. Basicamente, misturas na proporção de B2 e B5 não afetam os catalisadores (REVISTA ELO, 2007).

A ANP não cita o valor máximo de fósforo permitido no biocombustível. A quantidade de fósforo em amostras de B100 ou misturas podem ser provenientes da refinação incompleta do óleo vegetal e das proteínas existentes nos óleos (VAN GERPEN et al., 2004). O valor de fósforo encontrado neste estudo para a amostra B100 foi 0,010 mg kg⁻¹.

4.2.10 - Determinação da massa específica

A massa específica é a razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas. Segundo MORETTO & FETT (1998), a densidade para os triacilglicerídeos é tanto menor quanto menor for seu peso molecular e mais alto o seu grau de insaturação, ou seja, as gorduras são mais densas no estado sólido do que no estado líquido.

A tabela 18 trás os valores das massas especifica nos ensaios realizados com as amostras estudadas em diferentes temperaturas.

Tabela 18 - Massas específicas das amostras em diferentes temperaturas.

Amostras	Massa Específica (kg m^{-3})		
	15 °C	20 °C	40 °C
Diesel	$873,8 \pm 2,0 \times 10^{-4}$	$864,7 \pm 1,0 \times 10^{-4}$	$862,7 \pm 2,0 \times 10^{-4}$
B5	$874,8 \pm 2,0 \times 10^{-4}$	$865,6 \pm 3,0 \times 10^{-4}$	$861,9 \pm 1,0 \times 10^{-4}$
B20	$877,9 \pm 2,0 \times 10^{-4}$	$867,5 \pm 4,0 \times 10^{-4}$	$864,4 \pm 3,0 \times 10^{-4}$
B100	$901,0 \pm 2,5 \times 10^{-4}$	$892,8 \pm 1,3 \times 10^{-3}$	$885,0 \pm 2,0 \times 10^{-3}$
Óleo bruto	$937,3 \pm 2,0 \times 10^{-4}$	$929,1 \pm 2,2 \times 10^{-2}$	$921,3 \pm 3,0 \times 10^{-4}$

± estimativa desvio padrão

A massa específica medida para o óleo diesel mineral puro a 20 °C foi igual a $864,7 \text{ kg m}^{-3}$ e a do biodiesel de canudo de pito foi de $892,8 \text{ kg m}^{-3}$. A partir da tabela 18, foram construídos gráficos comparativos das massas específicas em diferentes temperaturas.

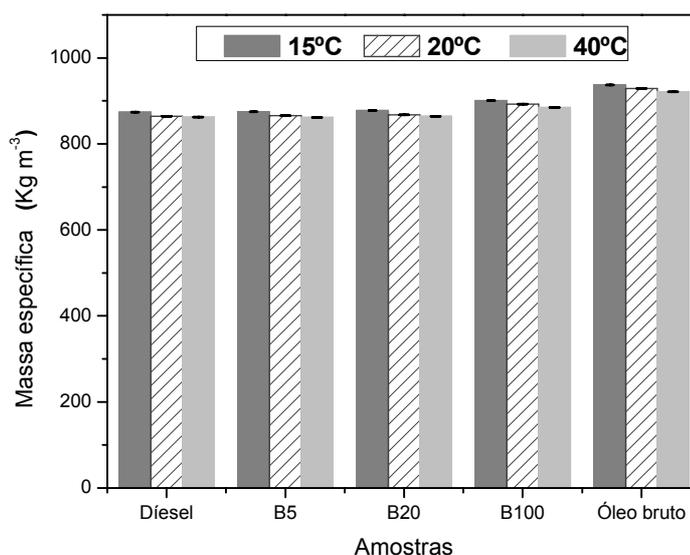


Figura 16 - Gráfico da densidade das amostras de biodiesel de canudo de pito puro, das misturas ao diesel mineral e do diesel em diferentes temperaturas.

Pela observação da figura 16, a massa específica das misturas diesel/biodiesel, como esperado, variou linearmente e mostrou uma pequena elevação, uma vez que o biodiesel de canudo de pito apresentou densidade

maior que a do diesel mineral. O limite especificado pela ANP para a massa específica do óleo diesel mineral tipo B (interior) a 20 °C a ser utilizado nas misturas, compreende o intervalo de 820,0 a 880,0 kg m⁻³. Observa-se também que o óleo *in natura* é bem mais denso que o biodiesel. De acordo com os dados da tabela 18, observa-se que apenas a amostra B100 mostrou-se pouco acima do limite permitido pela portaria, o que não o impede de ser utilizado em motores do ciclo. A figura 17 explicita o efeito de adição de biodiesel ao diesel mineral na temperatura de 20 °C.

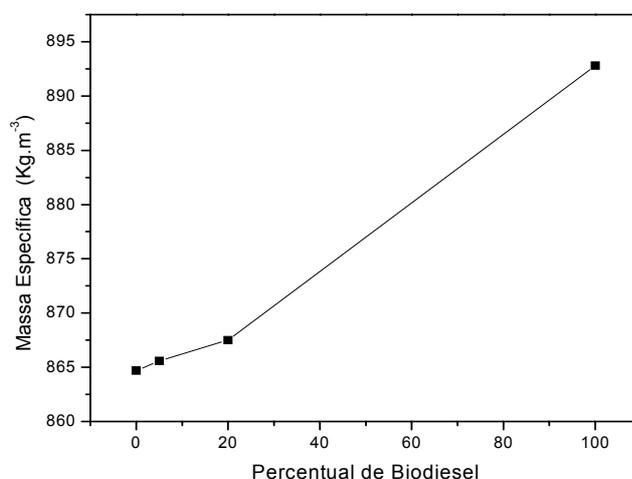


Figura 17 - Efeito da adição de biodiesel de canudo de pito ao diesel mineral sobre a massa específica a 20 °C.

Observa-se pelo gráfico da figura 17 que houve uma pequena diminuição no valor esperado na fração mássica 20% de biodiesel. Isto pode ter ocorrido devido à diminuição do volume aparente ou mesmo interações ocorridas entre o biodiesel e o diesel mineral.

4.2.11 - Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática é uma propriedade fluidodinâmica que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (ASTM D445). O controle da viscosidade de uma substância visa a garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, (MAIA et al., 2006).

Podemos observar que o biodiesel de canudo de pito apresenta diminuição na viscosidade com relação ao óleo *in natura* devido à saída da glicerina. Os valores apresentados de viscosidade para o biodiesel e misturas (B5 a B20) são similares às do óleo diesel (DUNN, 2002; DORADO et al., 2002; e DORADO et al., 2003), justificando a grande vantagem do uso do processo de transesterificação na obtenção do biodiesel derivado de óleo vegetal.

Mais importante que a massa específica, esta propriedade diz respeito à atomização do combustível, bem como a seu escoamento no motor. Para que o biodiesel seja usado em motores de ciclo diesel, a viscosidade cinemática deve estar entre 3.5 e 5.0 mm² s⁻¹ (FELIZARDO et al., 2006). A viscosidade da amostra de diesel utilizado neste trabalho foi de 3,327 mm² s⁻¹.

A tabela 19 representa os valores da viscosidade cinemática nos ensaios realizados.

Tabela 19 - Amostras estudadas e seus respectivos valores de Viscosidade cinemática a 40 °C.

Amostras	* Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)
Diesel	3,327 ± 0,001
B5	3,330 ± 0,003
B20	3,377 ± 0,009
B100	3,480 ± 0,032
Óleo bruto	35,46 ± 0,111

* Limite ANP: 2,55 - 5,5 mm² s⁻¹
± estimativa desvio padrão

A figura 18 mostra o gráfico com os valores de viscosidade par o óleo de canudo de pito antes e depois do processo de transesterificação bem como os valores das viscosidades do óleo diesel e das misturas preparadas a partir de proporções de biodiesel ao diesel mineral.

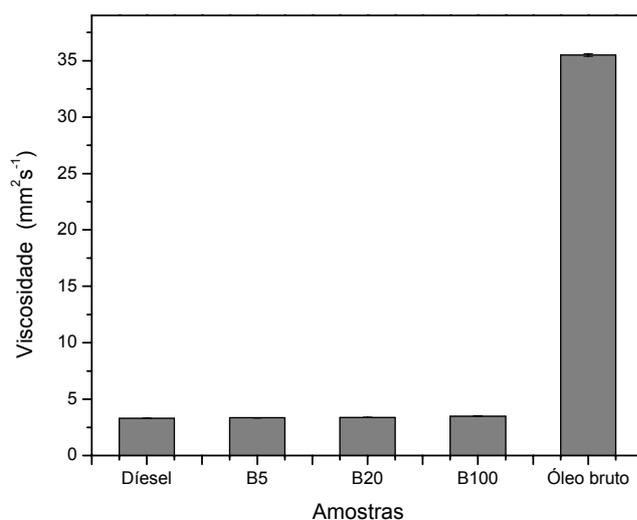


Figura 18 - Gráfico do efeito da adição de biodiesel de canudo de pito ao diesel mineral sobre a viscosidade.

De acordo com o gráfico a figura 18, o óleo de canudo de pito antes do processo de transesterificação apresentava um valor de viscosidade muito superior ao do biodiesel de canudo de pito. Pode-se observar também que o biodiesel possui valor de viscosidade um pouco superior ao diesel, isto se reflete nas misturas (B5 a B20) que, com o aumento da concentração de biodiesel/diesel ocorre um aumento da viscosidade.

As viscosidades das misturas foram $3,377 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (B20) e $3,330 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (B5). Neste caso a mistura promoveu uma melhoria na qualidade do combustível, pois acarretou a diminuição da sua viscosidade que poderá refletir positivamente durante a sua injeção e queima na câmara de combustão do motor. CALAI & CLARK (2007), produziram biodiesel a partir do óleo de canola obtendo uma viscosidade cinemática à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 4 e $6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Vale a pena notar que a extensão da reação, assim como as circunstâncias experimentais usadas na produção do biodiesel, influencia extremamente as propriedades do combustível e especialmente na aparente viscosidade.

A viscosidade do biodiesel do canudo de pito é cerca de dez vezes inferior à viscosidade do óleo bruto. MAIA et al. (2006) em seu trabalho com óleo de mamona também constataram uma diferença de cerca de 10 vezes

superior no valor da viscosidade do óleo de manoma *in natura* comparado ao biodiesel produzido a partir do óleo da planta.

A tabela 20 apresenta valores da viscosidade cinemática a 40 °C em biodiesel produzidos a partir de diferentes oleaginosas.

Tabela 20 - Viscosidade cinemática a 40 °C de biodiesel a partir de diferentes matérias primas.

Matéria prima	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm² s⁻¹)
Babaçu ^(a)	3,800
Mamona ^(b)	14,51
Canola ^(c)	5,680
Óleo de Soja residual ^(d)	4,400
Milho ^(e)	5,110
Canudo de pito	3,485

(a): LIMA et al., (2007)

(b): MAIA et al., (2006)

(c): ALBUQUERQUE et al., (2006)

(d): CRUZ & LOPES, (2004)

(e): DANTAS et al., (2006b)

A figura 19 ilustra o efeito da adição do biodiesel de canudo de pito sobre a viscosidade cinemática do óleo diesel. Como observado na figura, a adição do biodiesel provocou o aumento da viscosidade cinemática do petrodiesel como era esperado, uma vez que esse biocombustível possui uma alta viscosidade.

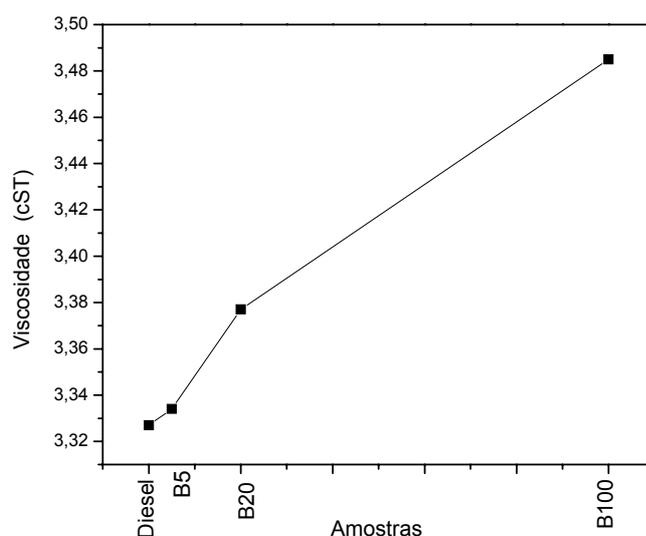


Figura 19 - Viscosidade cinemática do óleo diesel puro e das misturas preparadas com o biodiesel de canudo de pito.

Analisando-se a figura 19, é possível observar um valor de 3,480 cSt para a viscosidade do biodiesel de canudo de pito e para o óleo diesel utilizado na preparação das amostras o valor da viscosidade é igual a 3,327 cSt. As misturas com percentuais de aditivação de 5 e 20% do biodiesel de canudo de pito produzidos mostraram-se dentro do limite especificado pela ANP para o óleo diesel mineral, 3,330 e 3,377 cSt respectivamente.

4.2.12 – Cromatografia

Este trabalho de cromatografia visou verificar a constituição do óleo de canudo de pito bem como se há diferença significativa no mesmo após sofrer oxidação. Para tanto, o óleo foi extraído de acordo com o item 3.2 e promoveu-se a transesterificação do mesmo conforme o item 3.6.3.

Na figura 20 está apresentado o cromatograma da constituição do óleo obtido das sementes do canudo de pito analisada antes de sofrer alcoólise e transformação nos ésteres etílicos dos ácidos graxos presentes.

A figura 21 apresenta o cromatograma da constituição do biodiesel após sofrer a oxidação.

Como pode ser visto, as amostras de óleo apresenta cinco constituintes principais conforme os picos registrados nos cromatogramas. A identificação de cada constituinte dos espectros de massa foi combinada de acordo com Wiley 275, a biblioteca espectral de massa para a identificação dos compostos.

Os resultados desta análise e também a porcentagem relativa de cada componente está mostrado na tabela 21.

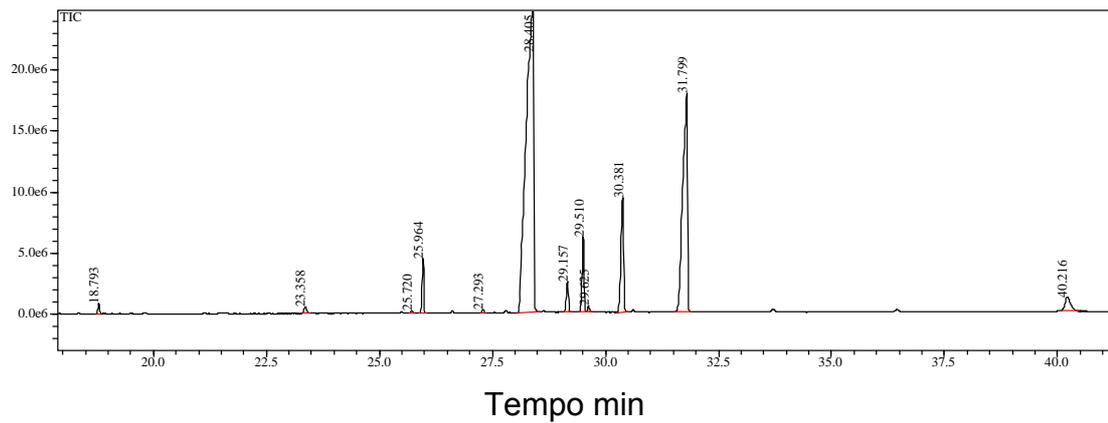


Figura 20 – Análise por CG-EM do biodiesel de canudo de pito

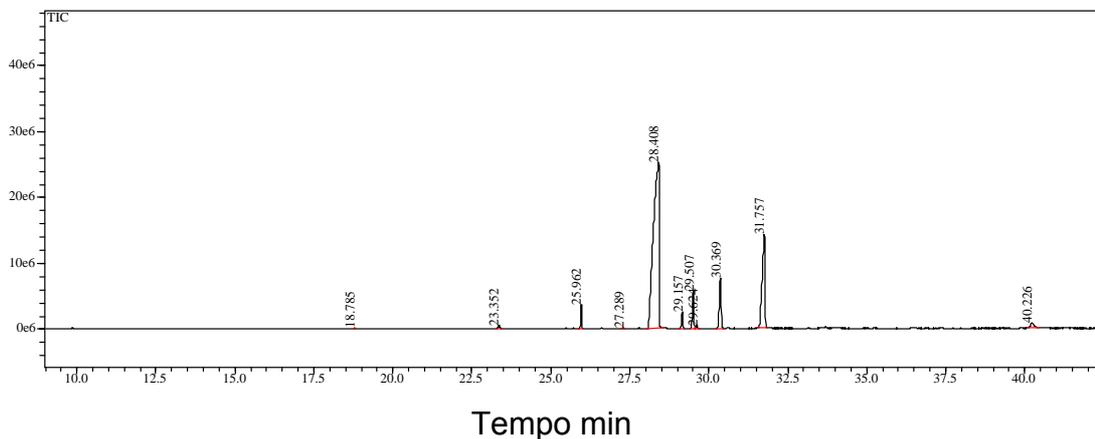


Figura 21 – Análise por CG-EM do biodiesel de canudo de pito após oxidação

Tabela 21 - Identificação por CG-EM de componentes do biodiesel de canudo de pito antes e após sofrer a oxidação.

TR (min)	Componentes	Antes oxidação		Após oxidação	
		Conc. (g L ⁻¹)	% Abs. m/m	Conc. (g L ⁻¹)	% Abs. m/m
25.964	Hexadecanoato de etila	0,083	4,37	0,070	3,43
29.158	Octadecanoato de etila	0,057	3,00	0,052	2,55
29.510	(9Z)-Octadec-9-enoato de etila	0,146	7,68	0,130	6,37
30.382	(9Z,12Z)-Octadec-9,12-dienoato de etila	0,278	14,63	0,211	10,34
31.799	(9Z,12Z,15Z)-Octadec-9,12,15-trienoato de etila	0,956	50,30	0,633	31,03

De acordo com a tabela 21, pode-se perceber que a constituição principal do óleo é de ácidos graxos insaturados (72,61%) sendo o ácido linolênico (ácido 9Z,12Z,15Z-octadecatrienóico) com 50,30% seguido do ácido linoleico (ácido 9Z,12Z, octadecadienóico) com 14,63%.

Dependendo da matéria prima utilizada na produção do biodiesel, a quantidade de ácidos graxos insaturados pode variar, e segundo FERRARI et al., (2005) estes são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. A decomposição térmica também pode resultar em compostos poliméricos, que são prejudiciais ao funcionamento do motor.

O óleo de canudo de pito foi submetido à reação com o oxigênio para se observar seu ponto de indução. Para isso, o óleo foi submetido a um ensaio de oxidação conforme descrito no item 3.10.5. Após este ensaio, o material obtido foi analisado novamente por CG-EM e as alterações de ordem qualitativa e quantitativa na composição química do biodiesel quando submetido a 110 °C por um período de 8 horas também podem ser observadas na tabela 21.

A composição dos ácidos graxos principais permaneceu a mesma, contudo, uma diminuição nas % absolutas dos mesmos aumentou conforme o número de duplas no composto. Para o linoleato de etila houve uma diminuição maior de 50,30 para 31,03%, aproximadamente 38%. Segundo

MORETTO & FEET (1989), a reatividade do oxigênio atmosférico com duplas ligações dos ésteres aumenta com o número de insaturações na cadeia. Assim, o biodiesel sendo constituído por ésteres de cadeia insaturada é bastante susceptível à oxidação.

O processo de oxidação na presença de ar é aceito como sendo iniciado por uma quebra de hidroperóxidos, que por sua vez são regenerados durante um processo em série, de modo que seja auto catalisado e indicado como auto-oxidação (GUEDES, 1989). Por outro lado, os ácidos linoleico e linolênico que geralmente correspondem a mais de 80% da composição do biodiesel de canudo de pito, contêm respectivamente, 2 e 3 duplas ligações, que favorecem a reação com o oxigênio singlete, gerado em reações fotoquímicas sensibilizadas por pigmentos presentes em óleos vegetais (GUEDES, 1989) contribuem para a degradação do biodiesel, liberando compostos voláteis.

O cromatograma produto do biodiesel oxidado por 8 h a um fluxo de oxigênio de 10 L por hora está representado na figura 22

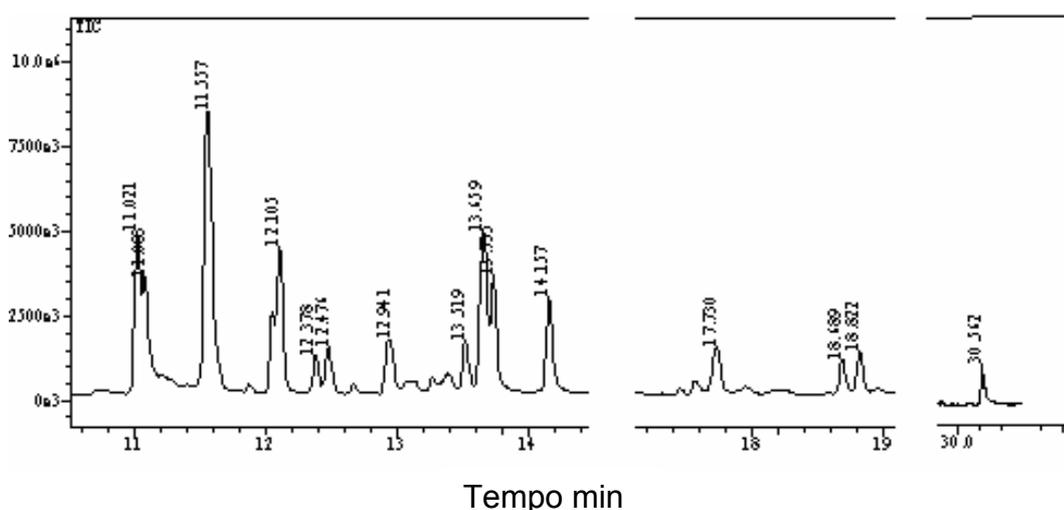


Figura 22 - Análise por CG-EM dos voláteis do biodiesel de canudo de pito (o cromatograma foi segmentado e apenas os picos de interesses foram destacados).

A tabela 22 trás uma descrição dos compostos voláteis existentes presentes na amostra B100. Para tanto, apenas foram considerados os picos com áreas relativas maiores que 1%.

Tabela 22 - Identificação por CG-EM de componentes voláteis do biodiesel de canudo de pito.

Tempo de retenção	Identificação	% relativa
11.021	N.I.	5.81
11.080	N.I.	4.44
11.557	N.I.	15.10
12.051	Hex-1-in-3-ol	2.50
12.105	N.I.	6.13
12.378	N.I.	1.6
12.476	2-metilex-1-eno	1.9
12.941	N.I.	2.63
13.383	N.I.	1.27
13.519	2-metilpent-1-eno	2.12
13.659	4-metil-pent-3-en-2-ona	7.64
13.735	N.I.	4.75
14.157	3-hexen-2-ona	3.85
17.730	dipropilenoglicol	2,37
18.689	Éter 2-hidroxietílico	2,84
30.555	N.I.	1,48

N.I.= não identificados

Pela análise dos componentes voláteis verificou-se que muitos deles não foram identificados devido à falta de padrão e a fragmentação não ser compatível com a biblioteca do aparelho.

Conclusões

5- CONCLUSÕES

Com o planejamento fatorial foi possível estabelecer as condições ótimas do processo de transesterificação do óleo extraído da semente de canudo de pito. Dentre as condições estabelecidas no planejamento verifica-se que o melhor rendimento foi obtido com uma razão molar álcool/óleo de 10:1, quantidade de catalisador de 1,0% m/m NaOH e uma temperatura de 50 °C.

As características mais importantes do biodiesel cujos limites são estabelecidos pela ANP são: o índice de iodo, estabilidade à oxidação, cinzas sulfatadas, corrosividade ao cobre, teor de Na + K e viscosidade cinemática a 40 °C. Para todas essas características, o biodiesel puro obtido do óleo de sementes do canudo de pito se encontra dentro destes limites.

Com relação à massa específica, as misturas diesel/biodiesel preparadas com frações volumétricas de 5 e 20% de biodiesel de canudo de pito se mostraram dentro dos valores especificados pela ANP. Já o biodiesel puro teve um valor ligeiramente superior ao limite especificado. No entanto, é perfeitamente possível usar este biodiesel em misturas com o diesel mineral em proporções relativamente altas.

Os valores obtidos neste trabalho limitam-se apenas ao biodiesel de canudo de pito produzido e ao óleo diesel utilizado. Para um óleo diesel com valores de massa específica e viscosidade próximos aos limites inferior e superior, especificados pela ANP, a adição do biodiesel de canudo de pito terá sua faixa de concentração ampliada ou restrita, respectivamente.

Disso se conclui que, além de ter um rendimento equiparado às demais fontes naturais disponíveis, o biodiesel do óleo de semente de canudo de pito é uma alternativa promissora para o emprego desse combustível.

Referências Bibliográficas

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, D. C.; TAROZO, R.; VECCHI, C. C. C.; PINTO, J. P.; FACCIÓN, M.; GUEDES, C. L. B.. Avaliação da degradação ambiental de biodiesel (B100) do óleo de soja através de processos oxidativos. In: **II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005**, Varginha, 2005.

ALBUQUERQUE, G. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES JUNIOR, V J ; SILVA, M. C. D. Avaliação Reológica e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola e Misturas. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília**. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, p. 175-179, 2006.

ANP- **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO**. . Resolução ANP 42 de 24/11/2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br> Acesso em: 13 set. 2005

ANP- **AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO**. . Resolução ANP 310/2001. Disponível em: <http://www.anp.gov.br> Acesso em: 13 set. 2005

ASSUMPÇÃO, C. T. *Cebus apella* and *Brachyteles arachnoides* (Cebidae) as potential pollinators of *Mabea fistulifera* (Euphorbiaceae). **Journal of Mammalogy**, Lawrence, v.62, n.2, p. 386-388, 1981.

AZEVEDO, D. M. P. de, LIMA, E. F. Agronegócio da Mamona no Brasil. Brasília, **Embrapa, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2001.

BABU, A. K.; DEVARADJANE, G. Vegetable oils and their derivatives as fuels for CI engines: An overview. **SAE Tech. Pap. Ser.**, p.767, 2003.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. São Paulo: Edgar Bjücher; Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2001.

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

BRASIL, MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, SECRETARIA DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL, **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Coordenadoria de Informações Tecnológicas, Serviço de Editoração, Brasília, 364p,1985.

Cadernos NAE - NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA- Processos estratégicos de longo prazo Biocombustíveis. Número 2 / 2005© NAE-Secom/PR, 2005.

CALAIS, P.; CLARK, T. Waste Vegetable Oil as a Diesel replacement fuel. Disponível em: <http://www.shortcircuit.com.au/warfa/paper/paper.htm> Acesso em maio de 2007.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans. ASAE**, v.44, p.1429-1436, 2001.

CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M. ; SOUZA, A. G.; FREITAS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.. Análise Comparativa do biodiesel de óleo de soja obtido com diferentes álcoois. **Revista Biodiesel**, São Paulo, p. 30 - 32, 01 jan. 2007.

CARDOSO, J. J. F.; COSTA, A. A.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H. T. C. Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir do óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/CaracterizacaoBiodiesel15.pdf>. Acesso em out. 2006.

CASEY, J.; MACRAE, A. R.; Biotechnology and theoleochemical industry. **Inform**, v.3, p. 203-207, 1992.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A. ; SANTOS, J. C. ; AGUIAR, C. L. . Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p.146-156, 2004.

ÇETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. **Energy & Fuels**, vol. 18 (6), p.1888 – 1895, 2004.

CRUZ, R. S.; LOPES, B. S.. Biodiesel etílico proveniente de óleo de soja residual. In: **10º Seminário de Iniciação Científica, 2004, Ilhéus**. Anais do 10º Seminário de Iniciação Científica. Ilhéus : EDUSC, v. único, 2004.

DABDOUB, M. J.; DABDOUB, M. J. ; DABDOUB, V. B. ; HURTADO, G. R. ; AGUIAR, F. B. ; BATISTA, A. C. F. ; FIGUEIRA, A. C. B. . Glicerina: tratamento e purificação de um subproduto do Biodiesel. In: 26a. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas**. Livro de Resumos. Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 2003.

DANTAS, H. J.; CANDEIA, R. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etílico de Algodão. In: **1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006**. Artigos técnico-científicos, v. 1. p. 231-235, 2006a.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; ARAÚJO, A. S. Avaliação da estabilidade térmica e Reológica do biodiesel etílico e metílico obtido através da transesterificação do óleo de mil lho. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006, Brasília**. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, p. 163-167, 2006b.

DORADO, M. P.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, J.; GIL, A.; LOPEZ, F. J. The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. **Trans. ASAE**, v.45, p.525-529, 2002.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; GIMÉNEZ, F. J. L. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. **Energy & Fuels**, v.17, p.1560- 1565, 2003.

DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.79, p.915-920, 2002.

ELIAS, S. P.; CUELBAS, C. J.; ANDRADE, J. C.; Um Estudo Comparativo sobre a Eficiência de Estratégias Quimiométricas de Otimização. **Química Nova**, v. 16, p. 216-219, 1994.

EMBRAPA/CNPDIA- Agroenergia: óleos vegetais, o substituto do diesel, 2005. Disponível em: <http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=282&pg=2&n=2> Acesso em 28 de março de 2006.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetables oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with etanol. **Energy & Fuels**, v.19, p.443-450, 2002.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.38, p.2927-2931, 1999.

FANGRUI, M.; MILFORD, A. H.; Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oil. **Waste Management**, v. 26. p. 487-494, 2006.

FERES, R. J. F., G. J. DE MORAES. Phytoseiid mites (Acari: Phytoseiidae) from woody areas in the state of São Paulo, Brazil. **Systematic and Applied Acarology**, v.3, p.125- 32, 1998.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em geradores de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, jan. 2005.

FERRARI, S. F. & K. B. STRIER. Exploitation of *Mabea fistulifera* nectar by marmosets (*Callithrix flaviceps*) and muriquis (*Brachyteles arachnoides*) in south-east Brazil. **Journal of Tropical Ecology**, Cambridge, v.8, p.225-239, 1992.

FERRARI, S. F.; STRIER, K. B. Exportation of *Mabea fistulifera* nectar by marmosets (*Callithrix flaviceps*) and muriquis (*Brachyteles arachnoides*) in south-east Brazil. **Journal of Tropical Ecology**, Cambridge, v.8, p. 225-239, 1992.

FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELGO M. S., VOLPE P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FERREL, J. Biodiesel: the Clean, Green Fuel for Diesel Engines. **Washington DC. US Department of Energy**, 2002. Disponível em <http://www.eere.energy.gov/cleancities/blends/pdfs/5450.pdf>

Acesso em outubro 2006.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U.; **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1995.

GONÇALVES, L. A. G.. Implicações nutricionais de dietas lipídicas. **Óleos & Grãos**. v.5, p.27,1996.

GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M. S.; REGUERA, F. M.; PASTURA, N. M. R. Biodiesel a partir de óleos vegetais. In: **Encontro de Energia no Meio Rural**, 3, Campinas, 2000.

GUEDES, C. L. B. **Foto-oxigenação sensibilizada de ricinoleato de metila: Estudos visando aproveitamento de óleo de mamona**. Tese de Mestrado, IQ-UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1989.

GUNSTONE, F. D.; Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids. **Jornal of the Science of food and Agriculture**. v.79, p.1535-1549, 1999.

GUNSTONE, F. D.; What else besides commodity oils and fats? **Fett-Lipid**, v.101, p.124-130, 1999.

GURR, M. I.; HARWOOD, J. L. EM Lipid Biochemistry: An Introduction; 4th ed.; **Chapman & Hall**: London, p. 162-243, 1996.

HAMMOND, E. G.; GLATZ, B. A.; KLING, R. D.; CHEETHAM, P. S. J., eds.; **Food Biotechnology Elsevier Publishers Limited**, vol. 2, p. 173-217, 1988.

HOLBEIN, B. E.; STEPHEN, J. D.; LAYZELL, D. B. Canadian Biodiesel Initiative. Final Report; **Biocap Canada, Kingston, Ontario**, Canada, 2004.

HOMEM DE MELO, F.; FONSECA, E.G. **Proálcool, Energia e Transportes**.ed. Pioneira. 1981.

IEA, **Biofuels for transport: an international perspective**, IEA/EET, Paris, maio 2004; comunicação ao CGEE.

ITURRA, A. R., Análise Histórica do Biodiesel no Brasil, relatório apresentado ao Grupo de Trabalho Interministerial sobre Biodiesel, **Casa Civil da Presidência da República**, Brasília, setembro de 2003.

IVIG- instituto Vitual Internacional de Mudanças Globais.
<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf> Acesso em out 2006

JUNG, H.; KITTELSON, D. B.; ZACHARIAH, M. R.; Characteristics of SME Biodiesel-Fueled Diesel Particle Emissions and the Kinetics of Oxidation. **Environ. Sci. Technol.** v.40, p.4949-4955, 2006.

KARLESKIND, A.; **Oils and Fats**: Manual, Lavoisier Publishing: Paris, vol. 2, p. 1432-1572, 1996.

KLASS, L. D. **Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals**; Academic Press: New York; p 1-2, 1998.

KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. Inform, **AOCS**, Nov. 2001.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value? **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.79, p.847-854, 2002.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1059 - 1070, 2005.

KNOTHE, G, VAN GERPEN, J., KRAHL, J. The Biodiesel Handbook, **AOCS** Press, Peoria, Illinois, U.S.A., 2005.

KRAWCZYK, T. International news on fats, oils and related materials. Champaign: **American Oil Chemists Society Press**, 801p, 1996.

KULKARNI, M. G., DALAI, A. K.; Waste Cooking Oil- An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.45, p.2901-2913, 2006.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P.B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v.80, p.53-62, 2001.

LIMA, J. R.; NASSU, R. T.; Substitutos de Gorduras em Alimentos: Características e Aplicações. **Química Nova**, v.19, p.127, 1996.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M. et al. Biodiesel from babassu (*Orbignya sp.*) synthesized via ethanolic route. **Química Nova**. vol. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LIMA, P. C. R., **Biodiesel: Um Novo Combustível Para O Brasil**. Consultoria Legislativa, 2005.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil**. Nova Odessa: Instituto Plantarum. p. 352, 1992.

LOPES, E. M., MARVULLE, V. Especificação Brasileira de Biodiesel: aspectos críticos e sua avaliação, Anais do **1º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel**, Varginha - MG, julho/2004.

LUCENA, T. K. **O biodiesel na matriz energética brasileira**. Rio de Janeiro, 2004. 80p. Monografia de Bacharelado – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LUTTERBACH, M. T. S.; BARRETO, A. J.; FERRAZ, O. B.; CAVALCANTI, E. H. S. Avaliação da Tendência à Biocorrosão e da Estabilidade à Oxidação de Biodiesel Metílico de Soja e Mistura B5. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília**. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MAIA, A. C. S.; TEIXEIRA, J. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; STRAGEVITCH, L.; Estudo da Adição do Biodiesel de Mamona ao óleo Diesel Mineral sobre a Massa Específica e Viscosidade Cinemática. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnico-científicos, 2006, Brasília. Anais do **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnico-científicos**. v.1. p. 272-276, 2006.

MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 11: 1300-1311, 2005.

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

MENCONI, D. Movido a óleo de cozinha. **Revista Isto É** (editoriais: Ciência e Tecnologia). São Paulo, n.1622,27 out 2000,

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (MDA). Seminário Biodiesel no Rio Grande do Sul. In: **Seminário Biodiesel no Rio Grande do Sul**, 2005, Canoas: Refap, Anais... v.1, p. 13-22, 30, mai. 2002.

MOREIRA, J. R. Biomass as a Source of Energy in Brazil, Centro Nacional de Referência em Biomassa – CENBIO, em <http://www.cenbio.org.br/pt/index.html>. Acesso em 23/10/2006.

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

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**, Sétima edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa-Portugal, 1498p, 1973.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M.; Biotransformação de Óleos e Gorduras: Utilização de Lipazes para obtenção de biocombustíveis. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 19, p. 28, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 1. ed. Campinas: Editora da Unicamp, v. 1. p. 300, 1995.

NUNES, L. A. P. L.; SOUZA, P. A.; PEIXOTO, G. L.; MARTINS, S. V. Rebrotas de espécies arbóreas em fragmento florestal degradado por fogo em Viçosa, MG. In: **V Simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas Degradadas, 2002, Belo Horizonte**. V simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas degradadas. Curitiba: Sociedade Brasileira Recuperação de áreas Degradadas, 2002.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, O. V. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. **Documentos 237** - Londrina: Embrapa Soja, 27p, 2004.

OLMOS, F.; BOULHOSA, R.L.P. **A meeting of opportunists: birds and other visitors to *Mabea fistulifera* (Euphorbiaceae) inflorescences**. Ararajuba, Rio de Janeiro, v.8 , n.2, p. 93-98, 2000.

PAG. WEB.1: Acesso em 24 de fev de 2007

www.soc.if.usp.br/~rramos/fisica-cp/pessoal/rodrigo/textos/eletricidade/biodiesel.pdf.

PASSOS, F. C. & KIM, A. C. Nectar feeding on *Mabea fistulifera* Mart. (Euphorbiaceae) by black lion tamarins, *Leontopithecus chrysopygus* Mikan, 1823 (Callitrichidae), during the dry season in southeastern Brazil. **Mammalia**, Paris, v. 63, n. 4, p. 519-521, 1999.

PARENTE, E. DE SÁ. Biodiesel: **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Tecbio, Fortaleza. 65p, 2003.

PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. **Química Nova**, v.25, n. 2, p. 246-253, 2002.

PLÁ, J. A. Perspectivas do biodiesel no Brasil. **Indicadores Econômicos FEE**, Porto Alegre, v.30, n.2, p.179-190, set. 2002.

PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recoveru and utilization. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 60, n.8, p. 1579-1587, 1993.

PIYAPORN, K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.73, p.471-474, 1996.

PRESIDENTE DA REPÚBLICA. Lei N° 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-06/2005/Lei/L11097.htm. Acesso em set de 2005.

PORTAL DO BIODIESEL, Eco-Óleo, Disponível em: <http://www.biodieselecooleo.com.br/biodiesel/biodiesel.htm>. Acesso em 03 de fev de 2006

prEN 14214 – Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods.

RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina**. Anais. Londrina: Embrapa - Soja. p. 233-236 ,1999.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p.28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustíveis ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**.v. 717, p. 17-26, 2001.

REIS, C.; MATIAS, A. A.; REIS, E. L.; KIMO, J. W.; DEMUNER, A. J.; NATALINO, R. Avaliação preliminar do óleo da semente de *Mabea Fistulifera* Mart. (canudo-de-pito) para a produção de biodiesel. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha. **Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. v. 1. p. 734-738. 2005.

REIS, E. L. **Voltametria Multielementar em Fluxo - Aplicação de Técnicas de Calibração Multivariada**. Campinas, SP: UNICAMP, 1997. 192 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

REVISTA ELO. Artigos técnicos. Biodiesel em motores Caterpillar. Disponível em: <http://www.revistaelo.com.br/downloads/catbiodiesel.pdf> Acesso: abril de 2007.

ROCHELLE, T. C. P., Etanol. Pólo Nacional de Biocombustível. Disponível em: <http://www.polobio.esalq.usp.br/biocombustiveis.html> Acesso em maio 2007.

SÁ FILHO, H. L. ET AL. **Informativo INT**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 22, p. 29-39, maio/ago. 1979.

SCHRÖDER, O.; KRAHI, J.; MUNACK, A.; BÜNGER, J. Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. **SAE Tech. Pap. Ser.** 1999-1901-3561, 1999.

SCHUCHARDDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, **J. Bras. Chem. Soc.**, vol. 9, no. 1, 199-210, 1998.

SERDARI, A.; EURIPIDES, L.; STOURNAS, S.; Impact of Esters of Mono- and Dicarboxylic Acids on Diesel Fuel Quality **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n.9, p.3543-3548, 1999.

SERDARI, A.; EURIPIDES L.; STOURNAS, S. Tertiary fatty amides as diesel fuel substitutes. **International Journal of Energy Research**, v. 24, n.5, p. 455-466, 2000.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v.4, p. 227-242, 1993.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** Campinas, 2005. 78p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

SILVA, W. M.; ROCHELLE, T. C. P., O que é Biodiesel? Etanol. Polo Nacional de Biocombustível. Disponível em: <http://www.polobio.esalq.usp.br/biocombustiveis.html> Acesso em maio 2007.

SIMS, R. E. H.; Tallow esters as an alternative diesel fuel. **Trans. ASAE.** v.28, p. 716 -721, 1985.

STI/MIC, **Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Óleos Vegetais**, Brasília, 1985.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Analytical Methods.** NREL, Colorado, USA, 100p., 2004.

VIEIRA, M. F., G.T. DE MATTOS; R.M. DE CARVALHO-OKANO. *Mabea fistulifera* (Euphorbiaceae) na alimentação de aves na região de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Iheringia, **Série Zoologia**, Porto Alegre, v.73, p. 65-68. 1992.

VIEIRA, M. F.; R. M. DE CARVALHO-OKANO. Pollination biology of *Mabea fistulifera* (Euphorbiaceae) in southeastern Brazil. **Biotropica**, Washington, v.28, n.1, p. 61-68, 1996.

VIEIRA, M. F.; R. M. DE CARVALHO-OKANO; M. SAZIMA. The common opossum, *Didelphis marsupialis*, as a pollinator of *Mabea fistulifera* (Euphorbiaceae). **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 43, n.5, p.390-393, 1991.

VIEIRA, R. M.; LIMA, E. F.; BATISTA, F. A. S. Diagnóstico e perspectivas da mamoneira no Brasil. In: Reunião Temática Matérias-Primas Oleaginosas no Brasil: Diagnóstico, Perspectivas e Prioridades de Pesquisa, 1997, Campina Grande. Anais. Campina Grande: **Embrapa-CNPA/MAA/ABIOVE**, p.139-150 (Embrapa-CNPA. Documentos, 63).

VERGARA, Fº. A Escassez de Combustível e as implicações das opções de substituição dos derivados de petróleo. In **Revista Economia Rural.** v.19, p. 651-680, 1981.

WIKIPEDIA. Biodiesel. Disponível em: <http://e.wikipedia.org/wiki/biodiesel> Acesso em 31 de jan de 2006.

WRIGHT, H. J., SEGUR, J. B., CLARK, H. V., COBURN, S. K., LANGDON, E. E., DUPUIS, R. N. A report on ester interchange. **Oil and Soap** v.21, p.145-148, 1944

WU, W. H.; FOGLIA, T. A.; MARMER, W. N.; PHILLIPS, J. G.; Optimizing Production of Ethyl Esters of Grease Using 95% Ethanol by Response Surface Methodology. **J. Am. Oil. Soc.** vol. 76, n. 4, p. 517-521, 1999.