



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
CAMPUS DE CUITÉ**

***POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO BIODIESEL DE MARACUJÁ
E SUA COMPATIBILIDADE COM O BIODIESEL DE MAMONA***

ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS

**CUITÉ-PB
2010**

ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS

**POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO BIODIESEL DE MARACUJÁ E SUA
COMPATIBILIDADE COM O BIODIESEL DE MAMONA**



CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

**Monografia apresentada ao Curso de
Licenciatura em Química da
Universidade Federal de Campina
Grande, como forma de obtenção do
Grau de Licenciado.**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria da Conceição

**CUITÉ - PB
2010**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

F224p Farias, Rosiane Maria da Costa.

Potencialidade de Aplicação do Biodiesel de Maracujá e sua Compatibilidade com o Biodiesel de Mamona. / Rosiane Maria da Costa Farias – Cuité: CES, 2010.

78 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde – UFCEG, 2010.

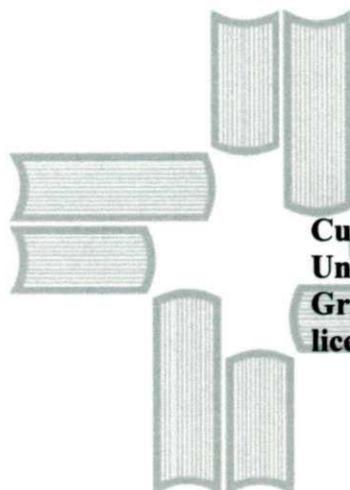
Orientadora: Dr^a Marta Maria da Conceição.

1. Biodiesel maracujá. 2. Biodiesel de mamona. 3. Combustíveis alternativo I. Título.

CDU 665.75

ROSIANE MARIA DA COSTA FARIAS

**POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DO BIODIESEL DE MARACUJÁ E SUA
COMPATIBILIDADE COM O BIODIESEL DE MAMONA**



**Monografia apresentada ao
Curso de Licenciatura em Química da
Universidade Federal de Campina
Grande para obtenção do grau de
licenciado.**

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

Aprovada em ___ / ___ / ___

BANCA EXAMINADORA

**Prof.ª. Dra. Marta Maria da Conceição/UFPG
Orientadora**

**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza/UFPG
Examinador Externo**

**Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos/UFPG
Examinador Interno**

DEDICATÓRIA

A Deus por tornar possível essa realização.

Aos meus pais, Rita e Alceu, aos meus irmãos, aos meus sobrinhos, a Vanilson, aos meus amigos e a todos que acreditaram em mim e me deram apoio, carinho e dedicação.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARACÁ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, criador do céu e da terra, pela sua grandiosa misericórdia e por sua presença constante em minha vida;

Ao Arcanjo Rafael, por me proteger de todo o mal e me conduzir no caminho do Pai;

Aos meus pais, à minhas irmãs e meus irmãos que contribuíram diretamente e a todos que indiretamente tornaram possível esta realização;

Aos meus familiares e amigos que acreditaram e torceram por mim;

A minha orientadora Dr^a. Marta Maria da Conceição, pela sua orientação, profissionalismo, amizade, compreensão e apoio;

Aos professores do CES: Dr^o. Ramilton, Dr^o José Carlos, Dr^a. Cláudia, Dr^o. Gecílio, Dr^o. Otávio, Dr^o. Paulo Sérgio, Dr^a. Joana, Dr^o. Marciano, Dr^o. Josivânia, Dr^o. Denise Domingos, Ms. Lucas, Dr^o. Ângelo, Msa. Márcia, Msa. Denise, Dr^o. Daniel, Dr^o. João Batista, Ms. Lauro, Dr^a. Ana Maria, Msa. Vivian e Ms. Vladimir pelos valiosos ensinamentos;

Aos meus amigos, Diego, Rodrigo, Fabiano, Suylan, Liliane, Mayara, Gracilene, Ângela, Kaká e Poliana, por todos os nossos momentos juntos durante todo o curso;

À minhas amigas Soédina e Neide e a Vanilson pelo apoio, carinho e compreensão;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, coordenador do LACOM-UFPB pela concessão das análises;

Aos alunos do LACOM, pelo apoio e hospitalidade;

A ZIFRUT por ceder às sementes de maracujá;

À direção da Escola Estadual de Ens. Fundamental e Médio Orlando Venâncio dos Santos e aos professores, Severino Júnior e Tereza Neuman, pelo apoio e ensinamentos.

RECEBUEI EM 10/05/2011
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO

"Há pessoas que transformam o sol numa simples mancha amarela, mas há também aquelas que fazem de uma simples mancha amarela o próprio sol." (Pablo Picasso).

RESUMO

A região nordeste apresenta elevada produtividade de maracujá, destinada principalmente a industrialização de polpas e sucos concentrados, gerando cascas e sementes como resíduos industriais, cuja semente possui cerca de 25% de óleo. Além do maracujá, a mamona é uma oleaginosa adequada às características de clima e do solo da região nordeste por ser bastante resistente à escassez de água, cuja semente é constituída de 43 a 50% de óleo. Na busca de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel, o objetivo desta monografia foi avaliar a aplicação do óleo de maracujá na produção de biodiesel nas rotas metílica e etílica e sua compatibilidade com o biodiesel de mamona. Os óleos de maracujá e mamona comerciais e o óleo de maracujá bruto, obtido a partir da extração de sementes residuais, foram utilizados. Os biodieseis foram obtidos pela reação de transesterificação alcalina. Para avaliar as propriedades dos biodieseis, determinaram-se as suas características físico-químicas e estabilidade térmica através de técnicas térmicas, cromatográficas e espectroscópicas. O biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto apresentou melhor rendimento na rota metílica e o obtido do óleo refinado apresentou melhor rendimento na rota etílica. Quanto à rota utilizada a rota metílica apresentou melhor rendimento do que a etílica, devido à umidade do etanol. As curvas termogravimétricas indicaram a menor estabilidade do óleo refinado. Os biodieseis de maracujá apresentaram parâmetros físico-químicos que concordam com os padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, confirmando sua aplicabilidade como combustível. A cromatografia em fase gasosa confirmou a obtenção dos ésteres após reação de transesterificação e indicou uma maior quantidade de ésteres derivados de ácidos linolêicos e olêicos, no caso do maracujá, e do ácido ricinolêico, no caso da mamona. A viscosidade do biodiesel de mamona ficou fora dos limites estabelecidos. Em relação às misturas de biodieseis a viscosidade cinemática do biodiesel de mamona foi reduzida após a adição de biodiesel de maracujá em todas as proporções, no entanto a proporção com maior teor de mamona (1:2) ainda ficou fora da norma. Nas curvas termogravimétricas verificou-se que o biodiesel de mamona apresentou maior estabilidade do que o de maracujá. E, conseqüentemente a mistura de biodieseis na proporção de 1:1 apresentou-se mais estável termicamente que o biodiesel de maracujá puro, devido sua composição em ácidos graxos.

PALAVRAS CHAVE: Biodiesel de maracujá, Alternativas regionais, Compatibilidade de misturas

UFPA BIBLIOTECA

ABSTRACT

The northeastern region has a high yield of passion fruit, primarily the industrialization of pulp and juice concentrates, producing hulls and seeds as industrial waste, whose seed contains about 25% oil. Besides the passion fruit, castor oil is an oilseed crop suited to the characteristics of climate and soil of the Northeast to be very resistant to water scarcity, whose seed is constituted 43-50% oil. In the search for alternative raw materials for biodiesel production, the objective of this thesis was to evaluate the implementation of passion fruit oil in biodiesel production routes methyl and ethyl and its compatibility with the biodiesel from castor beans. The passion fruit oils and castor oil commercial and raw passion, obtained from the extraction of residual seeds were used. The biodiesels were obtained by transesterification reaction alkaline. To evaluate the properties of biodiesels were determined their physico-chemical and thermal stability by thermal techniques, chromatographic and spectroscopic techniques. Biodiesel passion fruit obtained from the crude oil showed a better performance in the route obtained from methyl and refined oil showed better. As for the route used to route methyl showed better performance than the alcoholic, due to the humidity of ethanol. The thermograms showed the lower stability of the refined oil. The passion fruit had biodiesels physicochemical parameters that agree with the standards established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, confirming its suitability as fuel. The gas chromatography confirmed the acquisition of the esters after transesterification reaction and indicated a greater amount of ester derivatives of linoleic and oleic, in the case of passion fruit, and ricinoleic acid in the case of castor oil. The viscosity of biodiesel from castor oil was off limits. Regarding mixtures biodiesels the kinematic viscosity of biodiesel from castor oil was reduced after the addition of biodiesel passion in all proportions, but the proportion with higher content of castor oil (1:2) was still outside the norm. Nas thermograms it was found that biodiesel from castor oil was more stable than the passion fruit. And thus the mixture of biodiesels 1:1 ratio was more thermally stable than pure biodiesel passion fruit, because its fatty acid composition.

KEY WORDS: Biodiesel passion fruit, regional alternatives, compatibility of blends

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	<i>Plantio de maracujá, sítio Novo Retiro - Município de Cuité – PB.....</i>	17
Figura 2 -	<i>Espécies de maracujá mais comum no Brasil.....</i>	22
Figura 3 -	<i>Estruturas dos ácidos linolêicos e olêico.....</i>	23
Figura 4 -	<i>Estrutura do ácido ricinolêico.....</i>	25
Figura 5 -	<i>Matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel.....</i>	27
Figura 6 -	<i>Reação de transesterificação.....</i>	28
Figura 7 -	<i>Etapas da reação de transesterificação.....</i>	29
Figura 8 -	<i>Extração Mecânica e Extração Química.....</i>	33
Figura 9 -	<i>Fluxograma de preparação do biodiesel.....</i>	34
Figura 10 -	<i>Óleo de maracujá bruto.....</i>	39
Figura 11 -	<i>Óleos de mamona e maracujá em processo de neutralização.....</i>	40
Figura 12 -	<i>Espectros IV do Óleo Bruto e do óleo Refinado.....</i>	41
Figura 13 -	<i>Curvas TG/DTG do óleo de maracujá bruto.....</i>	42
Figura 14 -	<i>Curvas TG/DTG do óleo de maracujá refinado.....</i>	42
Figura 15 -	<i>Biodiesel em processo de decantação.....</i>	43
Figura 16 -	<i>Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota metílica.....</i>	47
Figura 17 -	<i>Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota etílica.....</i>	47
Figura 18 -	<i>Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota metílica.....</i>	48
Figura 19 -	<i>Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado rota etílica.....</i>	48
Figura 20 -	<i>Cromatograma do biodiesel de mamona etílico.....</i>	49
Figura 21 -	<i>Cromatograma da mistura de biodiesel maracujá e mamona 1:1 rota etílica.....</i>	50
Figura 22 -	<i>Cromatograma da mistura de biodiesel maracujá e mamona 1:2 rota etílica.....</i>	51
Figura 23 -	<i>Cromatograma da mistura de biodiesel maracujá e mamona 2:1 rota</i>	



	<i>etilica</i>	51
Figura 24 -	<i>Espectro infravermelho do biodiesel maracujá metílico e etílico (óleo bruto)</i>	52
Figura 25 -	<i>Espectro infravermelho do biodiesel maracujá metílico e etílico (óleo refinado)</i>	53
Figura 26 -	<i>Espectro infravermelho do biodiesel de mamona rota metílica e etílica</i>	54
Figura 27 -	<i>Espectro infravermelho da mistura biodiesel maracujá e mamona 1:1 rota metílica e etílica</i>	55
Figura 28 -	<i>Espectro infravermelho da mistura biodiesel maracujá e mamona 2:1 rota metílica e etílica</i>	55
Figura 29 -	<i>Espectro infravermelho da mistura biodiesel maracujá e mamona 1:2 rota metílica e etílica</i>	56
Figura 30 -	<i>Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo bruto rota metílica</i>	56
Figura 31 -	<i>Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo bruto rota etílica</i>	57
Figura 32 -	<i>Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo refinado rota metílica</i>	57
Figura 33 -	<i>Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo refinado rota etílica</i>	58
Figura 34 -	<i>Curvas TG/DTG do biodiesel de mamona rota metílica</i>	59
Figura 35 -	<i>Curvas TG/DTG do biodiesel mamona rota etílica</i>	59
Figura 36 -	<i>Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:1 rota metílica</i>	60
Figura 37 -	<i>Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:2 rota metílica</i>	60
Figura 38 -	<i>Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 2:1 rota metílica</i>	61
Figura 39 -	<i>Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:1 rota etílica</i>	62
Figura 40 -	<i>Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:2 rota etílica</i>	62



**Figura 41 - *Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 2:1
rota etílica.....*** **62**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS
RUA MARACAJÁ, 222 - MARACAJÁ, RJ, 21565-900

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	<i>Composição de ácidos graxos no óleo de maracujá.....</i>	23
Tabela 2 -	<i>Composição de ácidos graxos no óleo de mamona.....</i>	24
Tabela 3 -	<i>Índice de acidez dos óleos de maracujá e mamona.....</i>	41
Tabela 4 -	<i>Rendimento do processo reacional.....</i>	44
Tabela 5 -	<i>Dados de índice de acidez e glicerina livre dos biodieseis de maracujá.....</i>	45
Tabela 6 -	<i>Parâmetros dos biodieseis.....</i>	45
Tabela 7 -	<i>Viscosidade cinemática a 40 °C dos biodieseis e misturas.....</i>	46
Tabela 8 -	<i>Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota metílica.....</i>	46
Tabela 9 -	<i>Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota etílica.....</i>	47
Tabela 10 -	<i>Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota metílica.....</i>	48
Tabela 11 -	<i>Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota etílica.....</i>	48
Tabela 12 -	<i>Composição de biodiesel de mamona, etílica.....</i>	49
Tabela 13 -	<i>Composição de mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:1, etílica.....</i>	50
Tabela 14 -	<i>Composição de mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:2, etílica.....</i>	50
Tabela 15 -	<i>Composição de mistura de biodiesel de maracujá e mamona 2:1, etílica.....</i>	51

SUMÁRIO

<u>LISTA DE FIGURAS.....</u>	<u>8</u>
<u>LISTA DE TABELAS.....</u>	<u>11</u>
<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>15</u>
<u>2. OBJETIVOS.....</u>	<u>19</u>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
<u>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</u>	<u>20</u>
3.1. MATÉRIA-PRIMA	20
3.1.1. ÓLEOS E GORDURAS.....	20
3.1.2. ÓLEO DE MARACUJÁ.....	21
3.1.3. ÓLEO DE MAMONA.....	24
3.2. BIODIESEL.....	25
3.2.1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	27
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	29
3.4. MISTURAS DE BIODIESEIS DE DIFERENTES OLEAGINOSAS.....	31
<u>4. METODOLOGIA.....</u>	<u>32</u>
4.1. MATÉRIA-PRIMA	32
4.2. EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	32
4.3. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO	33
4.4. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL	34
4.4.1. RENDIMENTO.....	35
4.4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIODIESEIS DE MARACUJÁ REFINADO E BRUTO	35
4.4.2.1. Índice de acidez	35
4.4.2.2. Índice de glicerina livre	36



4.4.2.3. Determinação da Densidade, Destilação e Índice de Cetano	37
4.4.3. VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C (MÉTODO D – 445 DA ASTM)	37
4.4.4. ESTUDO TÉRMICO	38
4.4.5. CROMATOGRAFIA.....	38
4.4.6. INFRAVERMELHO.....	38
4.5. MISTURAS DE BODIESEL DE MARACUJÁ E MAMONA	38
<u>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	39
5.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MARACUJÁ.....	39
5.1.1. PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS	40
5.1.2. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO ÓLEO DE MARACUJÁ	41
5.1.3. ESTUDO TÉRMICO DO ÓLEO DE MARACUJÁ	41
5.2. OBTENÇÃO DO BODIESEL DE MARACUJÁ E MAMONA.....	43
5.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL.....	44
5.4. VISCOSIDADE CINEMÁTICA DOS BODIESEIS E MISTURAS.....	46
5.5. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	46
5.5.1. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BODIESEL DE MARACUJÁ	46
5.5.2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO BODIESEL DE MAMONA	49
5.5.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS MISTURAS DE BODIESEL DE MARACUJÁ E MAMONA	49
5.6. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS BODIESEIS E MISTURAS	52
5.6.1. ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS DOS BODIESEIS DE MARACUJÁ.....	52
5.6.2. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DOS BODIESEIS DE MAMONA.....	53
5.6.3. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DA MISTURA DE BODIESEIS DE MARACUJÁ E MAMONA.....	54
5.7. ESTUDO TÉRMICO DOS BODIESEIS E MISTURAS	56
5.7.1. ESTUDO TÉRMICO DOS BODIESEIS DE MARACUJÁ.....	56
5.7.2. ESTUDO TÉRMICO DO BODIESEL DE MAMONA	58
5.7.3. ESTUDO TÉRMICO DAS MISTURAS DE BODIESEIS DE MARACUJÁ E MAMONA (ROTA METÁLICA).....	59
5.7.4. ESTUDO TÉRMICO DAS MISTURAS DE BODIESEIS DE MARACUJÁ E MAMONA (ROTA ETÍLICA).....	61
5.7.4.1. Curvas Termogravimétricas (TG)	61

6. CONCLUSÃO.....63

REFERÊNCIAS.....64

ANEXO.....68

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis surgiram como uma alternativa, para suprir a crise energética enfrentada pela escassez do petróleo, que no início da década de 70 afetou vários países em desenvolvimento, inclusive o Brasil. Além da crise do petróleo, outro fator importante que contribuiu para o seu surgimento foi os impactos ambientais causados pelo uso constante do petróleo e seus derivados. Sendo este, um recurso energético não renovável de origem fóssil e um forte contribuinte para o efeito estufa, que está cada vez mais comprometendo as condições climáticas do nosso planeta.

A pesquisa sobre combustíveis alternativos e renováveis teve início no final do século XIX, quando Rudolf Diesel (1858-1913), inventor do motor ciclo diesel, realizou a primeira experiência utilizando óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris. Na época, a alta produtividade e os baixos preços do petróleo impulsionaram seu uso, de forma crescente. Além disso, o uso direto de óleos vegetais no motor traz alguns problemas, diminuindo o seu desempenho (DANTAS, H. J, 2006; SUAREZ, 2007).

Em meio à crise da década de 70, o governo federal decidiu estimular a produção do álcool oriundo da cana de açúcar, criando o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), que é considerado o maior programa de substituição de combustíveis derivados de petróleo do mundo, em aspectos econômicos, sociais e ambientais (MME, 2010). Porém, a utilização do álcool como combustível, ocorre em substituição a gasolina, abrangendo apenas os carros leves.

Para os motores de combustão interna, uma das alternativas colocadas em questão foi a retomada da utilização de óleo vegetal ao invés de óleo diesel, pois estes óleos poluem menos e tem poder calorífico bastante elevado. No entanto, para que estes óleos fossem utilizados como combustível seria necessário passar por algumas modificações em suas propriedades. O Brasil retomou as pesquisas sobre fontes renováveis e alternativas ao petróleo, implantando o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico Biodiesel (PROBIODIESEL), o qual foi instituído na matriz energética brasileira a partir da lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005 (PARENTE, 2003; BIODIESELBR, 2010).

A referida lei estabelece a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo três anos após sua publicação, na qual teve início em 1º de janeiro de 2008, além de atingir o percentual de 5% em oito de validação da lei, sendo este o percentual atualmente utilizado nas misturas diesel/biodiesel, em caráter comercial.

O biodiesel é um combustível de origem renovável, que pode ser obtido a partir de óleos e gorduras vegetais, animais e residuais. De acordo com o Ministério de Minas e Energia (2010), o Brasil é um forte potencial para a produção de biocombustível, abrangendo todos os fatores que conceituam a sustentabilidade como, os aspectos sociais, econômicos e ambientais. Pois além de dispor da maior produção de etanol, oriundo da cana-de-açúcar possui uma vasta área disponível para o cultivo de oleaginosas capaz de produzir o biodiesel, tornando-o o produtor mais competitivo e, contribuindo para a geração de empregos sustentados no campo.

As matérias-primas, mais comumente, utilizadas para a produção do biodiesel estão distribuídas em todo o território nacional, dentre as quais se destacam: o dendê, o babaçu, a soja, a gordura animal, o algodão, o girassol e entre outras.

O nordeste brasileiro possui condições específicas de clima e solo e uma maior área disponível para o cultivo de oleaginosas, consorciadas com outras culturas como feijão e milho, produzidos por agricultores familiares. Dentre as várias culturas, pode-se citar o cultivo do maracujazeiro, que faz do Brasil o seu maior produtor, sendo o nordeste responsável pela maior área plantada.

O principal produto do maracujá encontra-se na forma de sucos concentrados e polpas, que faz deste um fruto de fácil comercialização, gerando emprego e renda para a agricultora familiar.

Com relação aos aspectos sócio-econômicos da região onde está inserido o Centro de Educação e Saúde/UFCG, o município de Cuité/PB tem suas atividades econômicas baseadas no setor primário. Quanto à agricultura, é importante salientar, que além do cultivo de milho, feijão, mandioca e castanha de caju, inúmeras famílias de agricultores sobrevivem do cultivo de maracujá (figura 01-a). Os frutos colhidos são previamente selecionados (figura 01-b) e destinados às cidades com grande porte de feira livre e indústria de polpa de frutas, como por exemplo, a ZIFRUT, situada no município de Nova Floresta/PB.



Figura 1 – Plantio de maracujá, sítio Novo Retiro - Município de Cuité - PB.
FONTE: Dados da pesquisa (janeiro/2008)

De acordo com os proprietários da ZIFRUT, para suprir a demanda de polpas de maracujá comercializada na região é necessário em média de 10.000 kg de maracujá *in natura*, anualmente. Os frutos do maracujazeiro apresentam, em média, de três safras anuais nos quais são produzidos por agricultores dos municípios de Cuité, Picuí, Nova Floresta e Jaçanã.

O processamento dos frutos para a industrialização das polpas gera sementes e cascas como resíduos, que muitas vezes não possuem destinação própria. Segundo Ayub (2004), as sementes representam aproximadamente 12% do peso total do fruto e são constituídas por aminoácidos, proteínas, ligninas, celulose e um teor de 25% de óleo. Neste contexto, anualmente, a ZIFRUT descarta, em média, 1.200 kg de sementes intactas e, conseqüentemente 300 kg de óleo.

O óleo da semente do maracujá apresenta uma coloração amarela e um odor suave característico. Pode ser obtido por prensagem mecânica e/ou por extração química e, tem várias aplicações na indústria de cosméticos e tintas.

O Boletim Mensal de Biodiesel da ANP divulgou em abril de 2010 a produção de 11.834,83 m³/dia de biodiesel autorizado para a comercialização. Devido à alta demanda de biodiesel para a adição de 5% ao diesel de petróleo a ser comercializado em todo território nacional, uma alternativa é a busca de um número maior de matérias-primas que apresente potencial para suprir essa necessidade.

Considerando a alta viabilidade de cultivar a mamoneira na região nordeste, várias pesquisas vem sendo desenvolvidas para inserção do óleo de mamona na produção de biodiesel, porém, uma das maiores preocupações está relacionada com a sua alta viscosidade. Sendo esta uma propriedade de grande importância e que deve ser adequada às especificações

técnicas estabelecidas. Uma alternativa que pode ser considerada viável é a adição de biodiesel oriundo de outras oleaginosas, que apresente baixa viscosidade e que seja compatível com o biodiesel de mamona. E, desta forma contribuir para o somatório de matérias-primas a ser aplicada na produção de biodiesel comercial. Além da importância econômica e social de inserir esta cultura na região, contribuindo para a agricultura familiar.

Além das oleaginosas atualmente utilizadas na produção de biodiesel, o óleo de maracujá apresenta características lipídicas adequadas para este fim. Neste sentido, o presente trabalho tem a finalidade de analisar o potencial do biodiesel obtido do óleo de maracujá, aproveitando as sementes descartadas após o despolpamento do fruto e, conseqüentemente, agregar valor a este resíduo. Além disso, estudar a compatibilidade do biodiesel de maracujá com o biodiesel de mamona, determinando algumas propriedades físico-químicas e sua estabilidade térmica.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade de obtenção do biodiesel de maracujá nas rotas metílica e etílica, através da reação de transesterificação alcalina. Além de avaliar a compatibilidade das misturas de biodieseis de maracujá e mamona, assim como determinar algumas propriedades físico-químicas e sua estabilidade térmica.

2.2. Objetivos Específicos

- Extrair e caracterizar o óleo de maracujá;
- Obter biodiesel de maracujá e de mamona pelas rotas metílica e etílica;
- Determinar o rendimento da reação;
- Preparar misturas de biodiesel de maracujá e mamona nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1;
- Caracterizar o biodiesel de maracujá e mamona e suas misturas, através da determinação de algumas propriedades físico-químicas estabelecidas pela ANP;
- Avaliar o biodiesel e misturas através de técnicas cromatográficas e espectroscópicas;
- Determinar a estabilidade térmica do óleo, biodiesel e misturas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Matéria-Prima

3.1.1. Óleos e Gorduras

São substâncias hidrofóbicas resultante da esterificação entre os três grupos hidroxila do glicerol com três moléculas de ácidos graxos distintos ou iguais, produzindo triglicerídeos simples ou misturados, respectivamente, sendo este último, mais comumente encontrado. Os óleos e gorduras são substâncias de origem animal e vegetal, denominadas triglicerídeos ou triacilgliceróis (BRUICE, 2006; CARNEIRO, 2007).

Os ácidos graxos compreendem aproximadamente 95% do peso molecular dos triacilgliceróis e, portanto, são responsáveis pela maioria de suas propriedades físico-químicas, como por exemplo, viscosidade, ponto de fusão, ponto de ebulição, estabilidade oxidativa e entre outras. Estas propriedades são influenciadas pela natureza do ácido graxo, comprimento da cadeia carbônica e, principalmente, pela posição de grupos acila presente, que podem ser saturados e insaturados, nos quais define o caráter sólido (gordura) e líquido (óleo) dos triacilgliceróis a temperatura ambiente (MORETTO e FETT, 1998).

Os ácidos graxos que se apresentam em maior proporção nas gorduras possuem ligações simples (saturados) entre os átomos de carbono, ou apenas uma ligação dupla, favorecendo a um melhor empacotamento entre as moléculas e conferindo-lhe ponto de fusão relativamente alto.

Com relação aos óleos, estes são constituídos, em uma maior proporção, por ácidos graxos insaturados e, quanto maior o número de insaturações, mais fracas são as atrações de van der Waals entre as moléculas, que ao contrário das gorduras apresentam pontos de fusão relativamente baixos. Além disso, a ligação dupla dos ácidos graxos insaturados, mais comumente encontrados na natureza, tem em geral configuração *cis*, na qual provoca uma dobra nas moléculas, dificultando mais ainda o seu empacotamento, diferentemente da configuração *trans*, que assim como os ácidos graxos completamente saturados, os ácidos graxos insaturados que apresentam essa configuração possuem uma cadeia carbônica de forma linear, (BRUICE, 2006; CARNEIRO, 2007; SOLOMONS, 2006).



Na natureza, os ácidos graxos saturados, que ocorrem com maior frequência são os ácidos butírico (C 4:0); cáprico (C 10:0); láurico (C 12:0); mirístico (C 14:0); palmítico (C 16:0); esteárico (C 18:0); araquídico (C 20:0); behênico (C 22:0) e os insaturados: oléico (C 18:1); linoléico (C 18:2); linolênico (C 18:3); e araquidônico (C 20:4). E apesar de incomum, o ácido ricinoléico (C₁₇H₃₂OHCOOH) é o principal constituinte do óleo de mamona, apresentando cerca de 87% (BRUICE, 2006; MORETTO e FETT, 1998).

Além dos glicerídeos, os óleos e gorduras são constituídos por 5% de substâncias não-glicerídeas, como fosfatídeos (lecitina, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (β -sitosterol, campesterol e estigmastero); ceras (Palmitato de Cetila); hidrocarbonetos incolores; carotenóides; clorofilas; tocoferóis; lactonas; metilcetonas e vitaminas lipossolúveis A, D, E e K. Os componentes não-glicerídeos podem ser removidos completamente ou parcialmente através do processo de degomagem (refino) (MORETTO e FETT, 1998).

Os óleos e as gorduras têm aplicações variadas a nível industrial, nas quais destaca-se a fabricação de alimentos, cosméticos, tintas, fármacos e, mais recentemente, na produção de biocombustíveis com características semelhantes ao óleo diesel de origem mineral denominado de biodiesel. Além das matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó e entre outros, a maioria das oleaginosas de origem vegetal podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, nas quais se pode destacar o girassol, a soja, o milho, o amendoim, o babaçu, o pinhão-mansão e a mamona.

3.1.2. Óleo de Maracujá

O maracujá é um fruto rico em vitamina C, cálcio, e fósforo bastante produzido no Brasil, assim como também em todos os países tropicais. Existem aproximadamente 465 espécies de maracujá, sendo que mais de 150 são originárias do Brasil, porém nem todas as espécies produzem frutos para fins comestíveis e/ou medicinais, pois algumas espécies são utilizadas em ornamentações. Todas as espécies de maracujá são do gênero *Passiflora*, nas quais se destacam: o maracujá-do-mato (*Passiflora cincinnata*), maracujá melão (*Passiflora quadrangularis*), maracujá sururuca (*Passiflora setacea*), maracujá-de-cobra (*Passiflora caerulea*), maracujá ornamental (*Passiflora coccinea*) e as espécies mais comumente encontradas e com maior comercialização são: maracujá doce (*Passiflora alata curtis*),

maracujá roxo (*Passiflora edulis sims*) e o maracujá amarelo ou azedo (*Passiflora edulis*) (figura 2 a, b, c, respectivamente).

O maracujá amarelo representa 95% da produção brasileira, devido a sua fácil adaptação climática e por produzir frutos de ótima qualidade. Sendo que sua maior produção se concentra nos Estados de Minas Gerais, São Paulo, Pernambuco, Bahia, Alagoas, Sergipe e entre outros Estados do Norte e Nordeste. Desta forma, o Brasil é um dos principais produtores e exportadores do fruto *in natura* (AYUB, 2004; CARLESSO et al, 2008; COHEN et al, 2008; DANTAS, A. C. V. L. et al, 2006;).

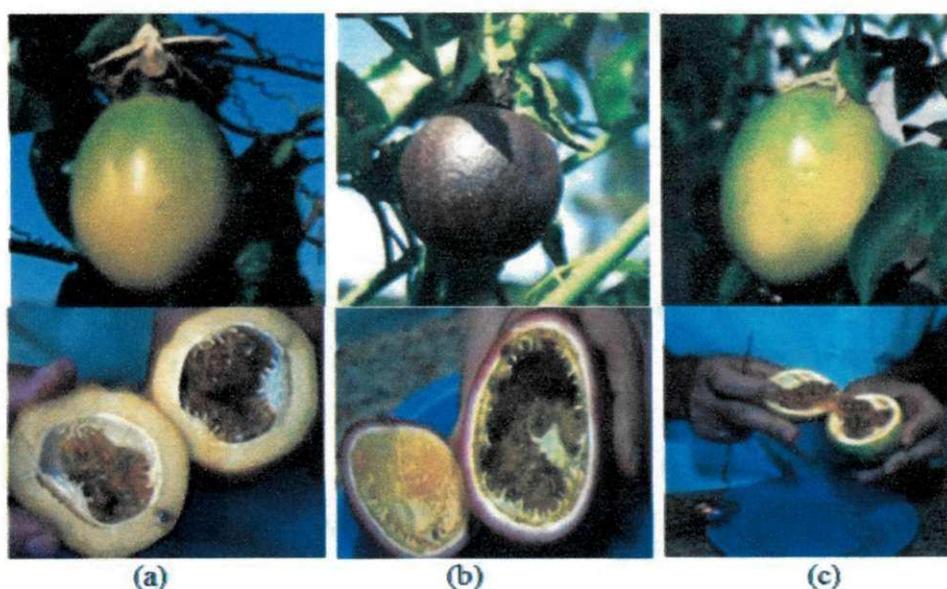


Figura 2 – Espécies de maracujá mais comum no Brasil
FONTES: DANTAS, A. C. V. L. et al, 2006

Assim como a maioria dos frutos comestíveis, o maracujá é processado para a fabricação de sucos naturais, sucos concentrados e polpas, gerando resíduos que ao invés de ser descartados pode ser utilizado para minimizar o desperdício do alimento e ter finalidades que beneficie ao homem e ao meio ambiente (KOBORI, 2005). Os resíduos provenientes deste processamento são as cascas e as sementes, sendo estas responsáveis por cerca de 6 a 12% do peso total do fruto, ou seja, uma batelada de 1000 kg de maracujá processado gera cerca de 120 kg de sementes intactas, um número bastante significativo para ser considerado inútil. Porém, alguns fatores como secagem, transporte e armazenamento apresentam custos que limitam a utilização destes resíduos para fins industriais e, portanto, muitas vezes são utilizados como ração animal ou na forma de fertilizantes (AYUB, 2004; KOBORI, 2005).

A secagem e o armazenamento são tratamentos que devem ser adotados com muito cuidado, pois o teor de água presente na semente do maracujá após seu despulpamento e

lavagem apresenta-se bastante elevado e, portanto, nestas condições o seu armazenamento por períodos prolongados é praticamente inviável, considerando que o metabolismo das sementes continua intenso (CARLESSO et al, 2008).

As sementes de maracujá são fontes de carboidratos, proteínas, celulose e lignina, além de apresentar um teor de 25% de óleo. O óleo de maracujá possui coloração amarela, sabor agradável e odor suave característico. Além disso, possuem substâncias relaxantes, como a passiflorina e aplicações variadas na indústria de cosméticos, tintas, fármacos, sabões, alimentos e outros (AYUB, 2004).

Os principais ácidos graxos que compõe o óleo de maracujá estão listados na tabela 1. Assim como na maioria das oleaginosas encontradas na natureza, o ácido oléico é um dos seus principais constituintes, sendo o linoléico o componente que apresenta a maior composição, (figura 3).

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos no óleo de maracujá

Ácido graxo	Estrutura	Valores de referência (%)
Ácido palmítico	C16:0	9,0 – 11,0
Ácido esteárico	C18:0	0,5 – 3,0
Ácido oléico	C18:1	10,0 – 20,0
Ácido linoléico	C18:2	62,0 – 65,0
Ácido linolênico	C18:3	< 5,0

FONTE: [www.campestre.com.br, 2010]

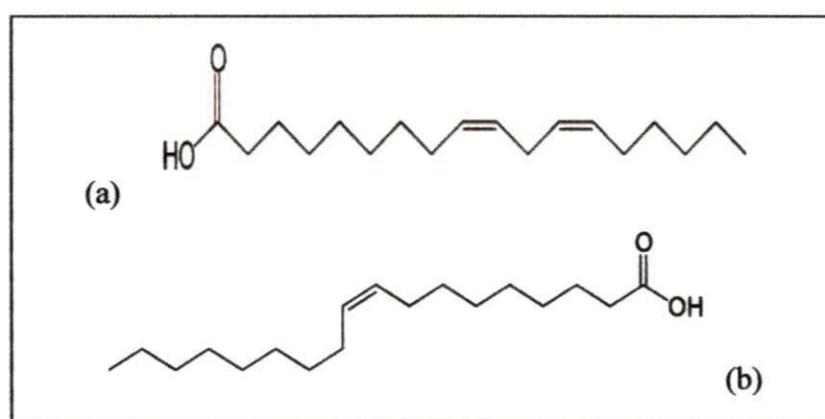


Figura 3 – Estruturas dos ácidos linoléicos (a) e oléico (b)

3.1.3. Óleo de Mamona

A mamona (*Ricinus communis L.*) é um tipo de oleaginosa de origem africana bastante cultivada no Brasil, devido a sua fácil adaptação às condições climáticas, principalmente, no semi-árido nordestino, no qual representa 80% da produção nacional, sendo o Estado da Bahia o seu maior produtor. A mamona é da família das Euforbiáceas e se caracteriza como um arbusto bastante resistente à seca (LIMA, 2007). Assim como outras culturas, a mamona pode ser cultivada em sistema de consórcios com feijão, milho, melancia e entre outros, podendo ser inserida na agricultura familiar.

Apesar de não ter finalidades alimentícias, a cultura da mamoneira é um forte potencial econômico para todo o país. Em padrões comerciais, a semente da mamona contém um teor de óleo de 44%, sendo este o seu principal produto. Além disso, a torta resultante da extração do óleo, que em geral, é realizada prensagem a frio ou a quente seguida de extração por solvente, também apresenta fins comerciais, uma vez que possui grande capacidade de restauração de terras esgotadas (COSTA et al, 2004).

O óleo de mamona possui como principal componente o ácido ricinoléico (tabela 2). Conforme a sua estrutura química (figura 4), o ácido ricinoléico coincide com o ácido oléico em dois aspectos estruturais, ambos possui 18 carbonos e uma insaturação no carbono 9. Porém, diferem-se em um importante aspecto, a presença do grupo hidroxila no carbono 12 do ácido ricinoléico, fazendo com este ácido apresente propriedades físico-química bastante distintas, não apenas do ácido oléico, assim como também dos demais ácidos graxos. Além disso, o ácido oléico é encontrado na maioria dos óleos vegetais, enquanto que o ácido ricinoléico é característico apenas do óleo de mamona.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos no óleo de mamona

<i>Ácido graxo</i>	<i>Composição (%)</i>
Ácido ricinoléico	80,5
Ácido linoléico	4,2
Ácido oléico	3,1
Ácido palmítico	1,0
Ácido esteárico	1,0

FONTE: [COSTA et al, 2004]

Os três grupos funcionais do ácido ricinoléico são altamente reativos, fazendo com que o óleo de mamona seja aplicado em uma variedade de produtos industriais, tais como, na fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, tintas de impressão e vernizes, vidro à prova de bala, lentes de contatos, batom, fluido de freios, além de nylon e matéria plástica de alta resistência. O grupo hidroxila no carbono 12 confere ao óleo de mamona a propriedade de álcool, no qual se destaca como o único óleo presente na natureza solúvel em álcool à temperatura ambiente (BELTRÃO, 2003; COSTA et al, 2004).

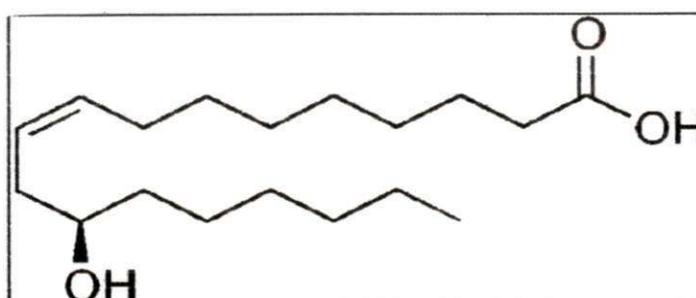


Figura 4 – Estrutura do ácido ricinoléico

Considerando o alto potencial de produção de mamona no Brasil, e mais especificamente na região Nordeste, recentemente vários estudos tem sido realizados para aplicação do óleo de mamona na produção de biodiesel.

3.2. Biodiesel

Os óleos vegetais foram utilizados, pela primeira vez, como combustível em motores de combustão interna no final do século XIX por seu inventor Rudolph Diesel, no qual realizou ensaios com óleo de amendoim. Na época, os óleos derivados de petróleo também participaram dos ensaios e, devido ao seu baixo custo e disponibilidade foram consolidados como principal combustível e o seu uso cresceu cada vez mais. Alguns anos depois, mais precisamente na década de 70, houve uma inversão no cenário do petróleo, passando por um desabastecimento e, conseqüentemente, aumento de custo (SUAREZ, 2007), resultando, na maior crise energética do planeta.

Devido à crise do petróleo, na década de 70, muitos países realizaram pesquisas na busca de combustíveis alternativos aos combustíveis de origem fóssil. No Brasil foi

implantado o Programa Nacional do Álcool (PRÓ-ÁLCOOL), que consiste na produção de álcool a partir de fontes renováveis, apresentando a cana-de-açúcar como principal matéria-prima. Já os países europeus impulsionaram suas pesquisas na obtenção de um combustível a partir de óleos vegetais, o biodiesel, tendo como principal matéria prima o óleo de canola (BIODIESELBR, 2010).

No Brasil, a adição de biodiesel em diesel de petróleo, tornou-se comercialmente obrigatório em janeiro de 2008 decretado pela Lei 11.097 de 13 de Janeiro de 2005, iniciando com uma mistura de 2% de biodiesel e com uma previsão de 5% até 2013. Porém, a adição de 5% foi obrigatória a partir de janeiro do corrente ano. De acordo com essa mesma Lei o biodiesel é definido como um:

“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtido da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com alcoóis de cadeia curta, que apresenta o glicerol como co-produto (LÔBO, 2009). O meio reacional ocorre na presença de um catalisador alcalino, ácido ou enzimático.

O uso do biodiesel como combustível apresenta inúmeras vantagens sobre o diesel de petróleo. Além de ser uma fonte de energia limpa e renovável, contribui para a geração de emprego e renda para o setor primário. O Brasil possui uma grande extensão de solo e água de alta qualidade, além de clima favorável e tecnologia que assegure a produção de uma diversidade de produtos agrícolas. Neste sentido, a produção de biodiesel proporciona uma maior presença do trabalhador no campo e, conseqüentemente, reduzindo o êxodo rural, beneficiando os agricultores e contribuindo para o crescimento econômico do país. (BIODIESELBR, 2010).

Outra vantagem assegurada pelo uso de biodiesel é a sua colaboração com o meio ambiente, diminuindo a poluição e o efeito estufa, assim como a possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo decorrentes do Protocolo de Kyoto (BIODIESELBR, 2010).

Existe uma grande variedade de matérias-primas utilizada na produção de biodiesel. Nas quais se podem destacar: a mamona, o dendê, o babaçu, o girassol, o algodão, o amendoim, a soja, o sebo bovino, o óleo de peixe, os óleos e gorduras residuais

De acordo com o Boletim Mensal de Biodiesel divulgado pela ANP em abril de 2010, referente ao mês de março de 2010, são produzidos 11.834,83 m³/dia de biodiesel autorizado para a comercialização. Atualmente a matéria-prima que produz biodiesel em maior proporção é o óleo de soja (85,58%), seguido da gordura bovina (11,17%) e, em menores proporções o óleo de algodão, o óleo de fritura usado, gordura de frango, gordura de porco e outras matérias graxas (figura 5).

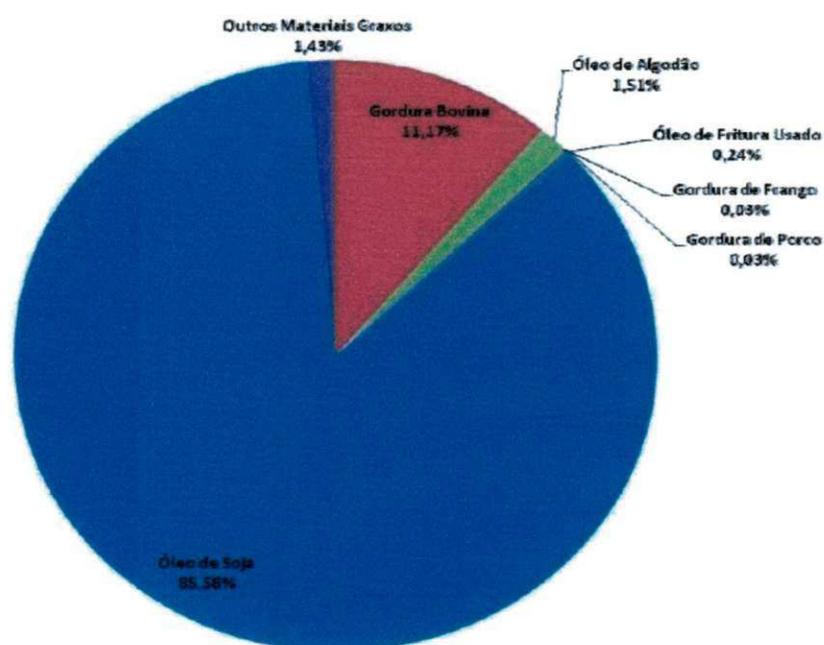


Figura 5 – Matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel
FONTE: [ANP, abril de 2010]

3.2.1. Reação de transesterificação

A transesterificação é a forma mais usual de se obter o biodiesel. De acordo com a figura 6, a reação consiste na mistura de um mol de triglicerídeos de óleos ou gorduras com três mols de um álcool primário de cadeia curta, na presença de um catalisador, produzindo monoésteres de ácidos graxos (biodiesel) e a glicerina como co-produto. Durante a transesterificação, em cada mol de triglicerídeo é produzido um mol de diglicerídeo e um mol de monoglicerídeo de forma consecutiva, em etapas intermediárias, nas quais apresentam caráter reversível (figura 7). Portanto, para uma maior conversão dos ésteres, é sempre adicionado um excesso de álcool, impedindo a reação inversa, além disso, o glicerol formado

é praticamente imiscível no biodiesel, característica que favorece a um melhor rendimento do processo reacional (FERREIRA, 2009; RINALDI et al, 2007; SUAREZ et al, 2007).

Com relação aos catalisadores, estes podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos, além de apresentarem caráter homogêneo ou heterogêneo. Sendo que, os mais empregados na reação de transesterificação são as bases de Brønsted, como os hidróxidos de sódio e potássio, nos quais são mais eficientes, resultando em melhores rendimentos, (LÔBO, 2009; SUAREZ et al, 2007). Além disso, os catalisadores alcalinos possuem a vantagem de serem mais baratos e proporcionarem menos danos aos motores, por serem menos corrosivos. Porém, necessita de um meio reacional praticamente isento de água, uma vez que sua utilização introduz água no meio, provocando a hidrólise dos ésteres formados, além de interferir na separação da glicerina. (SILVA, 2005).

O álcool mais comumente utilizado na produção de biodiesel é o metanol, por questões cinéticas e econômicas. Porém, todos os alcoóis primários de cadeia curta, como etanol, propanol e butanol podem ser utilizados na reação de transesterificação. Além disso, o Brasil é o maior produtor de etanol, proveniente de fonte renovável, do mundo, apresentando algumas vantagens em relação ao metanol, sendo este um derivado de petróleo bastante tóxico.

Além da natureza do álcool e do catalisador, alguns parâmetros podem ser alterados, como por exemplo, a razão molar óleo:álcool:catalisador, temperatura e tempo de reação, com o propósito de obter uma maior eficiência da transesterificação, resultando em maiores conversões de ésteres e rendimento, assim como também, uma melhor qualidade do produto (biodiesel).

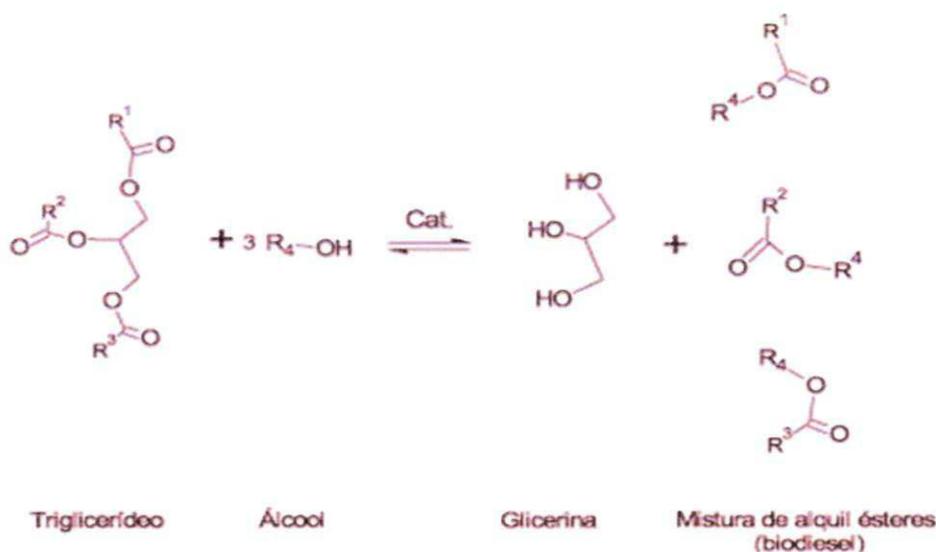


Figura 6 – Reação de transesterificação

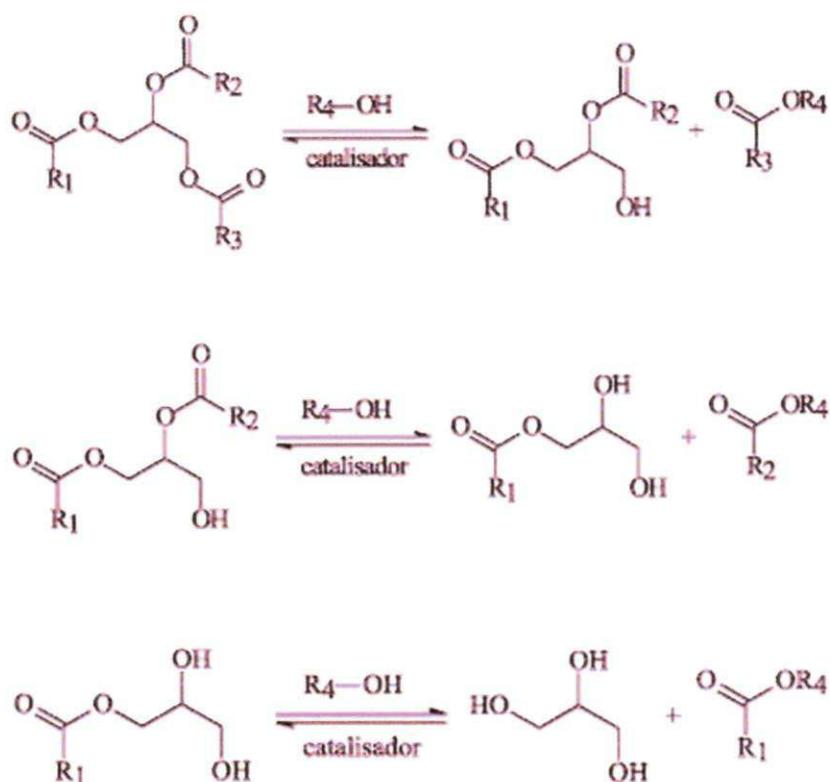


Figura 7 - Etapas da reação de transesterificação

3.3. Caracterização do biodiesel

Para que o biodiesel seja introduzido no mercado é necessário atender a um padrão de qualidade apropriado, no qual deve ser inspecionado e certificado. A Resolução ANP N° 7 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 (anexo I) define no Art. 4°, parágrafos de 1° a 11° como se dá o processo de obtenção do Certificado de Qualidade do produto. Sendo este monitorado por laboratórios capacitados, seguindo as especificações do Regulamento Técnico N° 1/2008 da ANP para o biodiesel comercializado no Brasil, nas quais são definidas de acordo com os métodos padronizados pela ASTM (normas americanas); EN/ISO (normas europeias) e ABNT/NBR (normas brasileiras).

Há vários fatores que pode influenciar na qualidade do biodiesel, inclusive a matéria-prima; a composição em ácidos graxos, que pode apresentar uma menor estabilidade oxidativa devido à presença de ligações duplas, assim como também aumento na viscosidade e

densidade; o processo de produção com a formação de produtos indesejáveis; o emprego de outros materiais no processo e parâmetros posteriores à produção. (KNOTHE et al, 2006). Encontram-se em anexo à Resolução N°7 da ANP, as características, os limites estabelecidos e os métodos que compõem as especificações do biodiesel (anexo I).

O índice de acidez é uma variável que está relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima (MORETTO e FETT, 1998), indicando o seu grau de conservação. Alguns fatores que podem influenciar na acidez livre de um óleo ou gordura são as condições de processamento e armazenamento.

Quanto maior o índice de acidez, menor é a qualidade do óleo, no qual é considerado impróprio para a alimentação humana e até mesmo para fins carburantes, além de afetar a estabilidade térmica e oxidativa do combustível (FREIRE, 2009). De acordo com as especificações da ANP, o índice de acidez do biodiesel, para que se enquadre nos limites estabelecido deve apresentar valor menor ou igual a 50 mg de KOH/g da amostra. O índice de acidez é determinado por métodos padronizados como o ASTM D664, ABNT/NBR 14448 (anexo I).

A alta viscosidade dos óleos vegetais, em relação ao óleo diesel, é um dos principais fatores que impede a sua utilização direta nos motores ciclo diesel. A reação de transesterificação é responsável pela redução da viscosidade dos óleos, uma vez que o glicerol é retirado da molécula do triacilglicerídeo pela ação do álcool utilizado.

A viscosidade é uma medida de resistência apresentada por um líquido durante o escoamento. Com relação aos combustíveis, o controle da viscosidade é importante, para que haja uma boa atomização no momento de sua injeção na câmara de combustão e, além disso, impedir a formação de depósitos no motor. A viscosidade cinemática a 40 °C é uma característica que está incluída como um parâmetro de especificação em normas técnicas relacionadas ao biodiesel e, pode ser determinada através dos métodos ASTM D445 ou a ISO 3104 (KNOTHE et al, 2006).

A quantidade de depósitos contidos na câmara de combustão, após a evaporação dos voláteis, quando o biodiesel é submetido ao aquecimento é encontrado nas especificações das normas técnicas como um percentual em massa de resíduos de carbono que apresenta um limite máximo de 0,050 e deve ser determinado pelo método ASTM D4530.

3.4. Misturas de biodieseis de diferentes oleaginosas

Como mencionado anteriormente, o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos e gorduras animais, vegetais e residuais, nos quais diferem entre si, em composição, tamanho e grau de insaturação da cadeia dos ácidos graxos, características físico-químicas e etc. que interferem diretamente no produto formado.

A soja é a principal fonte de matéria-prima para o biodiesel produzido no Brasil, porém, apresenta instabilidade oxidativa e alto índice de iodo (BIODIESELBR, 2010). Apesar de não apresentar um limite máximo nas especificações da Resolução N° 7 da ANP, o índice de iodo do biodiesel deve ser monitorado conforme o método EN 14111. Pois é uma propriedade que está ligada com o grau de insaturação na cadeia do éster de ácidos graxos e, conseqüentemente contribui para o aumento da instabilidade oxidativa, assim como também na polimerização dos glicerídeos, levando a formação de depósitos ou a deterioração do óleo lubrificante (ARICETTI et al, 2009).

Com relação à alta viscosidade do óleo de mamona, e, conseqüentemente do biodiesel produzido a partir desta oleaginosa, deve-se a estrutura do seu principal componente, o ácido ricinoléico, que apresenta três grupos funcionais bastante reativos em sua composição. A viscosidade é uma propriedade que deve ser controlada, pois dela depende o bom funcionamento dos sistemas de injeção e bombas de combustível (SANTOS et al, 2010).

Uma alternativa para adequar os valores de algumas propriedades dos biodieseis, que se encontram fora das especificações estabelecidas pela ANP é utilizar misturas de biodieseis de diferentes oleaginosas e, que apresentem propriedades distintas, como por exemplo, ao biodiesel oriundo da soja, devem-se adicionar biodieseis que apresentem baixo índice de iodo. Santos et al (2010), investigou o efeito da adição do biodiesel de babaçu, como aditivo ao biodiesel de mamona, de forma a minimizar a sua viscosidade. Com o mesmo propósito, Sena Jr et al (2006), adicionou ao biodiesel de mamona ésteres de outras oleaginosas em diferentes proporções.

4. METODOLOGIA

4.1. Matéria-Prima

Inicialmente, analisou-se a potencialidade do biodiesel de maracujá nas rotas metílica e etílica, utilizando óleo de maracujá bruto e refinado. O óleo de maracujá comercial (refinado) foi adquirido na Indústria Campestre e o óleo bruto foi obtido através de extração mecânica seguida de extração química. As sementes foram cedidas por uma indústria de polpas de frutas da região (ZIFRUT), nas quais foram secas primeiramente à temperatura ambiente, sem exposição solar, durante três dias, em seguida colocadas na estufa FANEM modelo 315 SE a 100°C, por cerca de 1 hora.

Após determinar a potencialidade do óleo de maracujá na produção de biodiesel, analisou-se sua compatibilidade com o biodiesel obtido do óleo de mamona. As misturas de biodieseis de maracujá/mamona foram realizadas com biodieseis de maracujá obtido do óleo refinado.

4.2. Extração do óleo

As tecnologias mais usadas para a extração de óleos vegetais são as de prensagem mecânica e de extração química com ordens de investimento menores e maiores, respectivamente. No entanto, a decisão por tecnologias com investimentos maiores ou menores, está de acordo com as necessidades de cada região e com a realidade mais próxima dos agricultores (SARTORI et al, 2009). Tanto a extração mecânica quanto a extração química foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

➤ Extração mecânica:

Na extração mecânica foi realizado um processo contínuo numa prensa RIBEIRO, sob pressão de 30 toneladas (figura 8a). Em seguida, realizou a filtração a vácuo para separar partículas da torta presentes no óleo.

➤ **Extração química:**

A extração química foi realizada em um aparelho Soxhlet (figura 8b) para extração contínua de sólido-líquido, utilizando o hexano como solvente, no qual foi recuperado passando por um evaporador rotativo TE-211 Tecnal, sob temperatura máxima de 80°C.

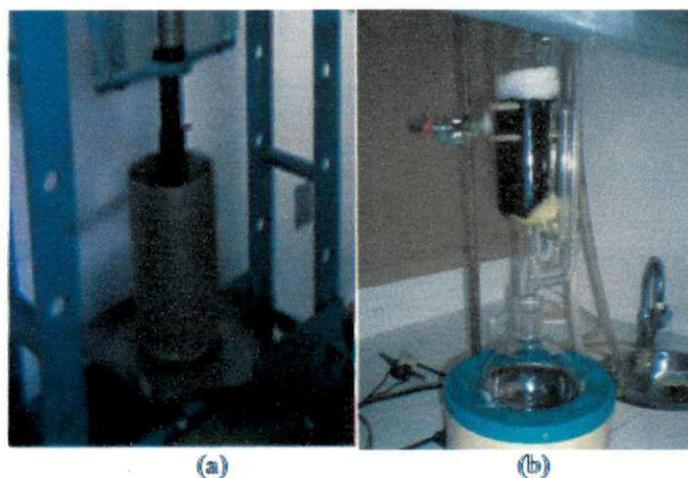


Figura 8 – Extração Mecânica e Extração Química
FONTE: Dados da pesquisa (Julho/2008)

4.3. Processo de neutralização do óleo

A qualidade do óleo influencia na reação de transesterificação. Assim, o ideal é o óleo apresentar um índice de acidez inferior a 1.0 mg KOH/g óleo. Neste sentido, os óleos que apresentaram acidez superior foram submetidos a um processo de neutralização.

A neutralização ocorre na interfase do óleo e solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina no óleo. Foi utilizado o método de neutralização descontínua, em que foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio ao óleo sob agitação constante e, após 30 minutos, colocou-se a mistura sob aquecimento até atingir a temperatura adequada. A concentração da solução do hidróxido de sódio foi determinada de acordo com os parâmetros de neutralização indicada para neutralização descontínua (MORETTO and FETT, 1998).

A mistura foi colocada em repouso e/ou centrifugada para separação do sabão formado. Em seguida, o óleo resultante foi lavado com água destilada fervente para remoção de resíduos alcalinos e, seco em chapa aquecedora a 100 °C por quatro horas.

4.4. Processo de produção do biodiesel

Os biodieseis foram sintetizados a partir dos óleos de maracujá e mamona nas rotas metílicas e etílicas, na presença de um catalisador alcalino (KOH), no qual foi utilizado 1% em massa do óleo. Com relação aos alcoóis, utilizou-se uma razão molar óleo:álcool de 1:6 e 1:9 para o álcool metílico e etílico, respectivamente. A figura 9 representa o processo de produção do biodiesel tanto para o óleo de maracujá quanto para o de mamona.

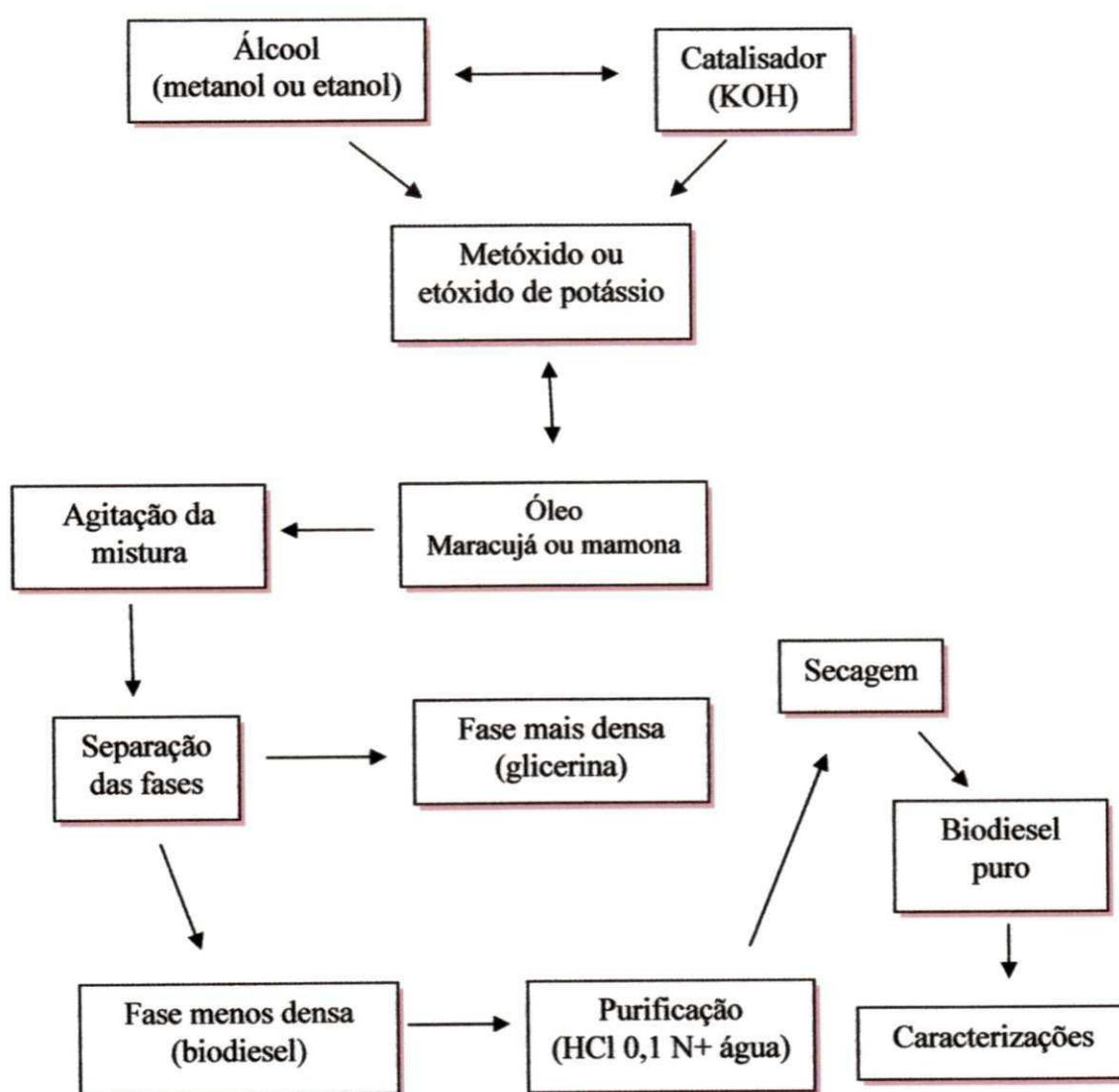


Figura 9 – Fluxograma de preparação do biodiesel

4.4.1. Rendimento

O cálculo do rendimento foi realizado em todos os biodieseis sintetizados, tomando nota da massa inicial do óleo como referência (M_o), e da massa final do biodiesel puro (M_b). Com isso, o valor do rendimento do processo reacional foi obtido mediante a equação 01:

$$R = \frac{M_b}{M_o} * 100\% \quad Eq. (01)$$

4.4.2. Análises físico-químicas dos biodieseis de maracujá refinado e bruto

As análises físico-químicas dos biodieseis de maracujá (bruto e refinado) foram determinadas segundo as normas da AOCS (American Oil Chemists Society).

Para avaliar as propriedades combustíveis e de qualidade do biodiesel puro (B100), foram adotados os parâmetros técnicos estabelecidos pela Resolução nº 7/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Anexo I), na qual as características são determinadas mediante as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e “International Organization for Standardization” (ISO).

4.4.2.1. Índice de acidez

É o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar os ácidos livres em 1g da amostra.

Procedimento: Pesou-se 2g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 25 ml de solução éter-álcool (2:1) neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Cálculo:

$$IA = \frac{V * f * 5,61}{P} \quad \text{Eq. (02)}$$

Onde, V é o número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1N gasto na solução; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é o número de gramas da amostra.

4.4.2.2. Índice de glicerina livre

A amostra contendo a glicerina é saponificada, liberando a glicerina da sua forma de éster. Em seguida a glicerina é separada da parte graxa, por extração com água acidulada. O procedimento realizado foi: Pesou-se 3g de biodiesel em um vidro de relógio, em seguida transferiu para um funil de separação e adicionou-se 20mL de água destilada e 0,5mL de H₂SO₄ (1:4), observou-se que ocorreram duas fases, recolheu-se a fase inferior em um erlenmeyer, para o teste de glicerina livre, adicionando 50mL de solução de periodato de sódio 5,5 g/L, agitando e deixando em repouso por 10 minutos, logo após, adicionou-se 4g de bicarbonato de sódio e 1,5g de iodeto de potássio, em seguida titulou-se com arsenito de sódio 0,1N. Durante a titulação, logo que o conteúdo clareou um pouco, colocou 4 gotas de solução de amido 1% e continuou a titulação até a viragem, momento em que a cor do analito torna-se incolor (Equação 03).

Cálculo:

$$GL (\%) = \frac{[(VB - V1) \times T \times 0,1]}{m} \quad \text{Eq. (03)}$$

Em que:

V_B = volume do arsenito consumido numa titulação em Branco = 26,0mL

V₁ = volume de arsenito consumido na titulação da amostra.

T = Título da solução de arsenito de sódio = 2,308%

m = massa da amostra tomada inicialmente.

4.4.2.3. Determinação da Densidade, Destilação e Índice de Cetano

As análises de densidade foram realizadas em Densímetro KEM da Metler Toledo, modelo Meter DA - 110 M. O procedimento realizado foi: após a calibração do equipamento com água destilada, mediu-se 50mL da amostra, preenchendo-se a célula do densímetro para fazer-se a leitura realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C em g/cm³.

As análises de destilação foram realizadas em destilador manual. O procedimento realizado foi: destilou-se 100 mL da amostra, considerando a porcentagem de evaporado: 90%.

O índice de cetano foi determinado através da norma ASTM D-4737, baseado nos dados obtidos nos processos de destilação e densidade.

4.4.3. Viscosidade Cinemática a 40 °C (Método D – 445 da ASTM)

Foi determinada em um viscosímetro Cannon-Fenske, no qual a amostra foi colocada em um tubo capilar de 100 imerso em um banho térmico Julabo modelo EQ-007 a 40 °C. Sendo necessários 30 minutos em repouso para haver o equilíbrio térmico entre o banho e a amostra. Em seguida, a amostra fluiu sob a ação da gravidade, e o tempo necessário para o escoamento foi o fator determinante da viscosidade cinemática, em que esta é o produto do tempo e da constante da calibração do viscosímetro, segundo a equação 04:

Cálculo:

$$V = c \cdot t \quad \text{Eq. (04)}$$

Sendo, c a constante de calibração do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), e t o tempo, em segundos.

Foi determinada a viscosidade cinemática dos biodieseis, bem como suas misturas em diferentes proporções.

4.4.4. Estudo Térmico

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras foram obtidas em Termobalança Shimadzu através do método não-isotérmico de análise, na razão de aquecimento de 10°C/min., atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL/min., intervalo de temperatura de 28-600 °C e massa de 10mg.

4.4.5. Cromatografia

A cromatografia em fase gasosa foi utilizada para determinar o teor e composição dos ésteres no biodiesel. As análises cromatográficas do biodiesel metílico e etílico, foram realizadas em um Cromatógrafo Shimadzu, modelo GCMS QP2010, Atmosfera de Hélio, Coluna DB-5HT (Comprimento: 30 m; Diâmetro interno: 0,32 mm; Espessura do filme: 0,1 µm), Detector de Massa, Biblioteca NIST02.

4.4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises espectroscópicas indicaram a presença dos grupos funcionais característicos das amostras. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro marca BOMEM modelo MB-102, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr.

4.5. Misturas de biodiesel de maracujá e mamona

Os biodieseis de maracujá e mamona, nas rotas metílica e etílica, foram misturados nas seguintes proporções:

- Biodiesel de maracujá e biodiesel de mamona 1:1;
- Biodiesel de maracujá e biodiesel de mamona 2:1;
- Biodiesel de maracujá e biodiesel de mamona 1:2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises dos óleos de maracujá e mamona, dos biodieseis respectivos nas rotas metílica e etílica e das misturas nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 foram apresentados e discutidos. Assim como as caracterizações das amostras de biodiesel através de técnicas térmicas, espectroscópicas, cromatográficas e algumas análises estabelecidas pela ANP.

5.1. Obtenção e caracterização do óleo de maracujá

Após a extração mecânica do óleo (figura 10), este foi recolhido e filtrado a vácuo, para a remoção de possíveis impurezas presente. A extração mecânica do óleo apresentou um rendimento percentual de aproximadamente 10%.

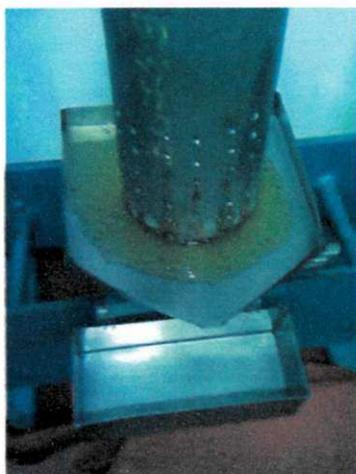


Figura 10 – Óleo de maracujá bruto.
FONTE: Dados da pesquisa (Janeiro/2008)

A extração por prensagem contínua, apesar de ser mais simples e de baixo custo, não apresentou total eficiência no rendimento do óleo. Para avaliar formas de aumentar o rendimento da extração, rendimento total, realizou-se a extração química, utilizando o bagaço da semente resultante da extração mecânica. Na qual, obteve um rendimento de 11,9%. Somando-se um rendimento total de aproximadamente 21,9%, no qual apresentou um valor aproximado do encontrado por Ayub (2004) que foi de 25,7%.

O óleo bruto foi utilizado para síntese do biodiesel nas rotas metílica e etílica em comparação com o óleo refinado da indústria Campestre.

O índice de acidez é uma variável que está relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima (MORETTO e FETT, 1998), indicando o seu grau de conservação. Alguns fatores que podem influenciar na acidez livre de um óleo ou gordura são as condições de processamento e armazenamento. Portanto, o óleo de maracujá refinado apresentou um índice de acidez bastante elevado em relação ao óleo bruto, indicando processo de oxidação (tabela 3), fato que pode ser atribuído as más condições de armazenamento, e assim como o óleo de mamona foi necessário passar por um processo de neutralização.

5.1.1. Processo de neutralização dos óleos

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeias longas e, geralmente, insaturadas que podem ser neutralizados por ação de uma base forte, como por exemplo, o NaOH e KOH com concentrações de acordo com o índice de acidez da amostra. Neste sentido, foram neutralizados os óleos que apresentaram índice acidez acima de 1.0 mg KOH/g do óleo. De acordo com os parâmetros de neutralização, a concentração da solução de NaOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livre presente nos óleos de mamona e maracujá refinado (figura 11) foi de 10 e 18%, respectivamente.



Figura 11 – Óleos de mamona (esquerda) e maracujá (direita) em processo de neutralização

FONTE: Dados da pesquisa (Janeiro/2009)

Após o processo de neutralização, analisou-se novamente o índice de acidez dos óleos, no qual apresentou resultados satisfatórios (tabela 3), confirmando a eficiência do método.

Tabela 3 - Índice de acidez dos óleos de maracujá e mamona

Óleo	Acidez inicial (mg. KOH/g)	Acidez após a neutralização
Maracujá bruto	0,83	-
Maracujá refinado	7,50	0,3
Mamona	1,95	0,7

FONTE: Dados da pesquisa

5.1.2. Análise Espectroscópica do óleo de maracujá

No espectro infravermelho do óleo de maracujá, tanto no óleo bruto (figura 12 a) quanto no refinado (figura 12 b), verificaram-se bandas de absorção em 3005 cm^{-1} do grupo $\text{H-C}=\text{}$; 2929 cm^{-1} do grupo $-\text{CH}_2-$; 1745 cm^{-1} do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$; 1168 cm^{-1} do grupo C-O-C grupo funcional dos ésteres e 720 cm^{-1} referente à $-(\text{CH}_2)_n-$ seqüência de cadeias alifáticas de ácidos graxos (SILVERSTAIN & WEBSTER, 2007; NETO, 2004).

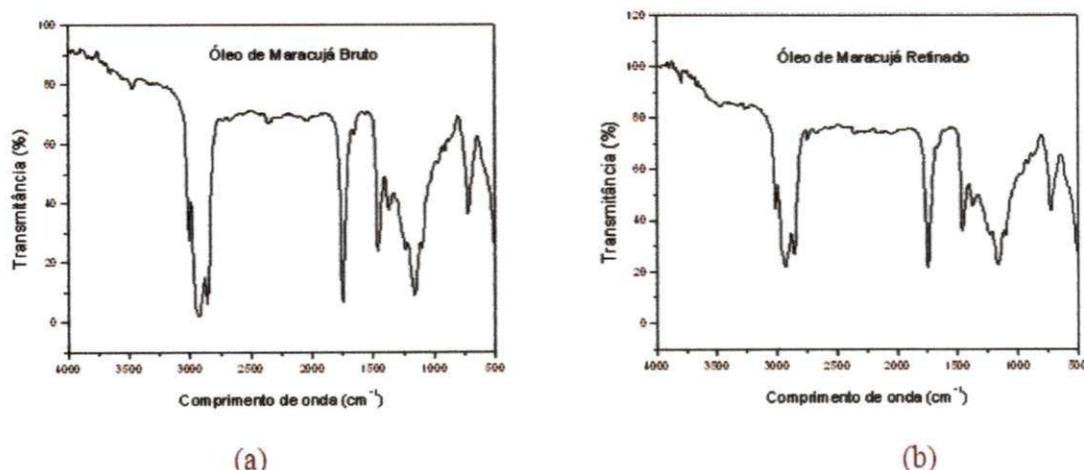


Figura 12 – Espectros infravermelho do Óleo Bruto e do óleo Refinado

5.1.3. Estudo Térmico do óleo de maracujá

As curvas TG/DTG do óleo de maracujá bruto (Figura 13) apresentaram uma única etapa de perda de massa no intervalo de $326\text{--}496^\circ\text{C}$ com perda de massa de 98%, enquanto

que o óleo de maracujá refinado (Figura 14) apresentou duas etapas de perda de massa, nos intervalos de 246-323 °C e 323-494°C com perdas de massa de 2,85% e 95,21% atribuídas a volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos, indicando ser menos estável que o óleo bruto, devido a maior acidez.

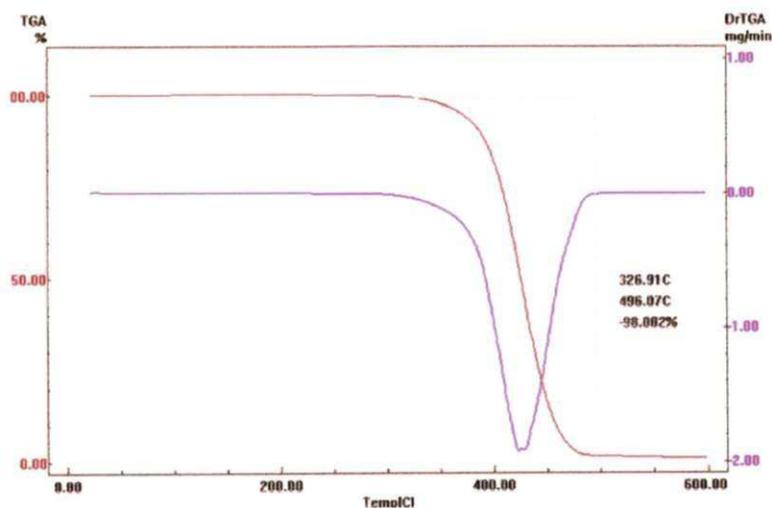


Figura 13 – Curvas TG/DTG do óleo de maracujá bruto

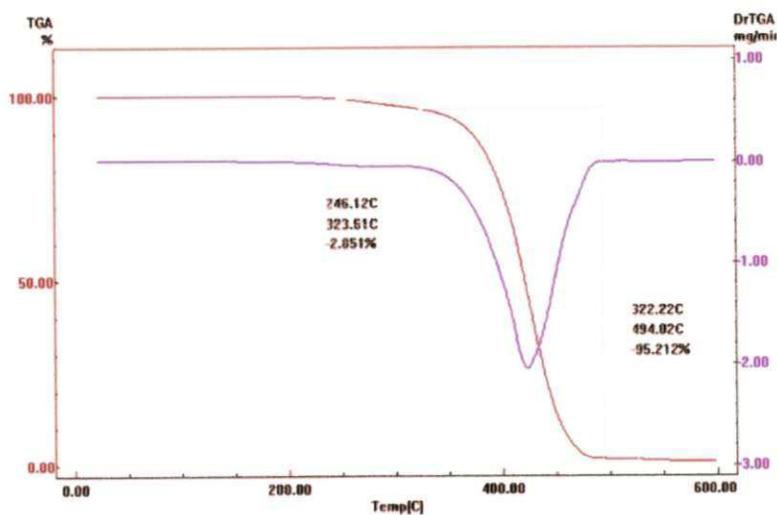


Figura 14 – Curvas TG/DTG do óleo de maracujá refinado.

5.2. Obtenção do biodiesel de maracujá e mamona

Os biodieseis de maracujá e mamona foram obtidos nas razões molares óleo:álcool de 1:6 e 1:9 para os alcoóis metílico e etílico, respectivamente. A reação ocorreu sob agitação constante à temperatura ambiente durante duas horas.

Após a reação de transesterificação, os biodieseis foram colocados em um funil de decantação para separação das fases, nos quais ficaram em repouso por 24 horas, apresentando duas fases distintas, a glicerina (fase mais densa) e o biodiesel (fase menos densa). A figura 15 apresenta os biodieseis de maracujá obtido do óleo bruto (a) e refinado (b) na rota metílica, os biodieseis de maracujá obtido do óleo bruto (c) e refinado (d) na rota etílica e os biodieseis obtidos do óleo de mamona na rota metílica (e) e etílica (f) em processo de decantação.

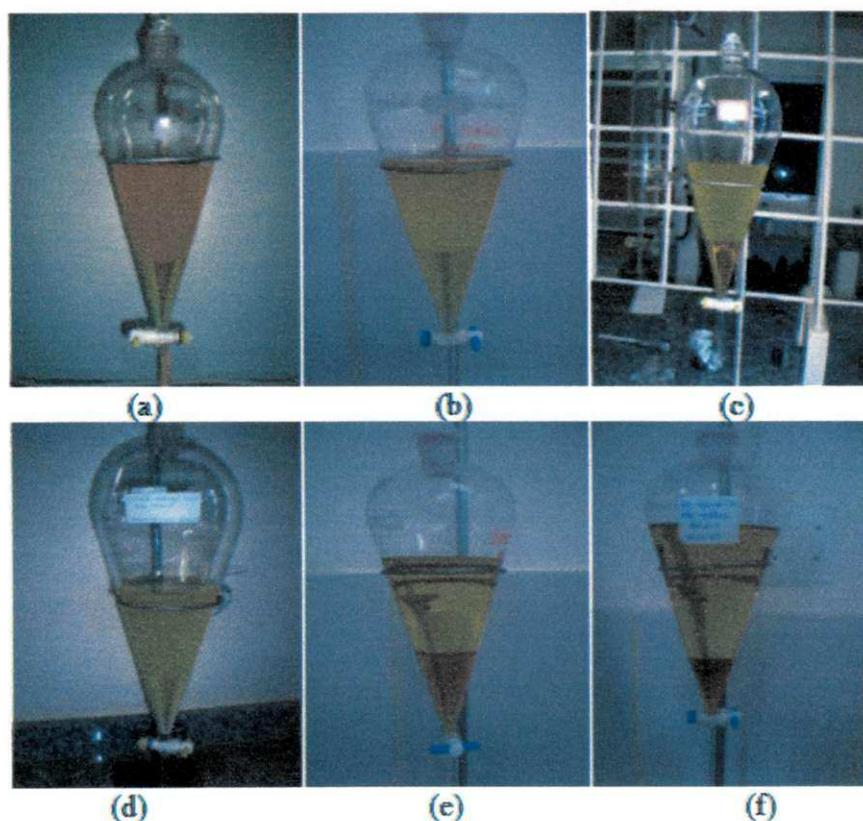


Figura 15 – Biodiesel em processo de decantação
FONTE: Dados da pesquisa (Julho/2008; Janeiro/2009)

Em seguida, as glicerinas foram recolhidas para um béquer e os biodieseis passaram por um processo de lavagem com solução HCl 0,1N para remoção de possíveis impurezas.

O volume da solução de HCl 0,1N foi determinado de acordo com a massa do biodiesel, na proporção de 10%. Em seguida, lavaram-se os ésteres metílicos e etílicos inicialmente com água destilada à temperatura ambiente, para retirar algumas impurezas, inclusive o catalisador KOH, não consumido na reação, observando-se a alcalinidade da água de lavagem, com o indicador fenolftaleína até o total desaparecimento da cor rósea.

Em seguida, os biodieseis foram colocados para secar em uma chapa de aquecimento, controlando a temperatura com termômetro, não ultrapassando a marca de 100°C, por 60 minutos. E depois, armazenou-os em recipientes de cor âmbar cobertos com papel absorvente até a temperatura ambiente, logo após, foi pesado. Os biodieseis de maracujá bruto nas rotas metílica e etílica apresentaram o maior e o menor rendimento, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 – Rendimento do processo reacional

Biodiesel	Rendimento (%)
Maracujá bruto (metílica)	96,0
Maracujá bruto (etílica)	82,3
Maracujá refinado (metílica)	95,8
Maracujá refinado (etílica)	87,9
Mamona (metílica)	91,0
Mamona (etílica)	90,4

FONTE: Dados da pesquisa

O biodiesel de maracujá utilizado nas misturas de biodieseis foi obtido através do óleo refinado, depois de neutralizado, pois apresentou rendimento muito próximo na rota metílica e melhor na rota etílica, em comparação ao biodiesel obtido do óleo bruto.

5.3. Análises físico-químicas do biodiesel

De acordo com as características analisadas (índice de acidez e glicerina livre), observa-se que o biodiesel encontra-se dentro dos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP Nº 1/2008. O índice de acidez ficou abaixo de 0,50 mg KOH/g e a glicerina livre menor igual a 0,02%, indicando baixo teor de glicerina livre (Tabela 5).

Tabela 5 – Dados de acidez e glicerina livre dos biodieseis

Amostras	Índice de acidez (mg KOH/g)	Glicerina livre (%)
Biodiesel de maracujá metílico (bruto)	0,27	0,015
Biodiesel de maracujá etílico (bruto)	0,50	0,019
Biodiesel maracujá metílico (refinado)	0,24	0,02
Biodiesel de maracujá etílico (refinado)	0,27	0,02
Biodiesel de mamona metílico	0,43	0,019
Biodiesel de mamona etílico	0,46	0,019
Limite ANP (Reg. Técnico 1/2008)	0,50	0,02

FONTE: Dados da pesquisa

Em relação às análises de densidade, destilação e índice de cetano foram realizadas para os biodieseis obtidos cujos valores foram coerentes, exceto os valores da densidade do biodiesel de mamona. No índice de cetano o biodiesel metílico que obteve melhores valores foi o obtido do óleo refinado, pois quanto maior for o índice de cetano de um combustível melhor será sua combustão em um motor diesel, reiterando assim a adequação de suas características como combustível alternativo (Tabela 6).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Tabela 6 – Parâmetros dos biodieseis

Amostras	Destilação T 90°C	Densidade kg/m³	Índice de cetano °C
Biodiesel de maracujá metílico (bruto)	278	895	38
Biodiesel de maracujá etílico (bruto)	270	897	36
Biodiesel maracujá metílico (refinado)	309	893	44
Biodiesel de maracujá etílico (refinado)	307	891	42
Biodiesel de mamona metílico	-	910	-
Biodiesel de mamona etílico	-	917	-
Limite ANP (Reg. Técnico 1/2008)	-	850-900	Anotar

FONTE: Dados da pesquisa

5.4. Viscosidade Cinemática dos Biodieseis e Misturas

A viscosidade cinemática foi analisada nos biodieseis e misturas. De acordo com os resultados (tabela 7), o biodiesel de mamona e a mistura de biodiesel de maracujá e mamona na proporção 1:2 apresentaram valores de viscosidade fora do limite estabelecido, o que foi corrigido nas misturas de biodieseis de maracujá e mamona nas proporções 1:1 e 2:1.

Tabela 7 – Viscosidade cinemática a 40 °C dos biodieseis e misturas

Amostras	Etilico	Metílico
Biodiesel de mamona	10,6	10,1
Biodiesel de maracujá	3,7	3,5
Biodiesel Mistura 1:1	5,3	5,1
Biodiesel Mistura 1:2	7,7	7,2
Biodiesel Mistura 2:1	4,8	4,4
Limite ANP (Reg. Técnico 1/2008)	3,0 – 6,0 mm ² .s ⁻¹	

FONTE: Dados da pesquisa

5.5. Análises Cromatográficas

5.5.1. Análise Cromatográfica do Biodiesel de maracujá

Através da cromatografia gasosa, os biodieseis metílico e etílico, obtidos do óleo bruto e refinado (Tabelas 8 a 11), foram analisados para verificar o teor de ésteres, indicando que os ésteres em maior quantidade são linoléico e oléico (Figuras 16 a 19).

Tabela 8 – Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota metilica

Éster metílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Palmitato	7,991	12,19
Linoleato	12,514	63,86
Oleato	12,737	20,62
Estearato	13,760	3,318
TOTAL	-	99,99

FONTE: Dados da pesquisa

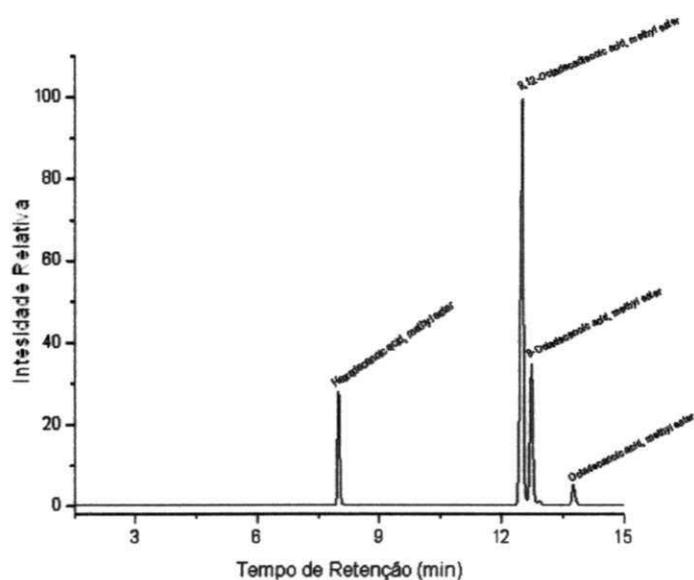


Figura 16 – Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota metílica

Tabela 9 – Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota etílica.

Éster etílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Palmitato	9,725	12,17
Linoleato	14,995	62,42
Oleato	15,240	21,69
Estearato	16,447	3,707
TOTAL	-	99,99

FONTE: Dados da pesquisa

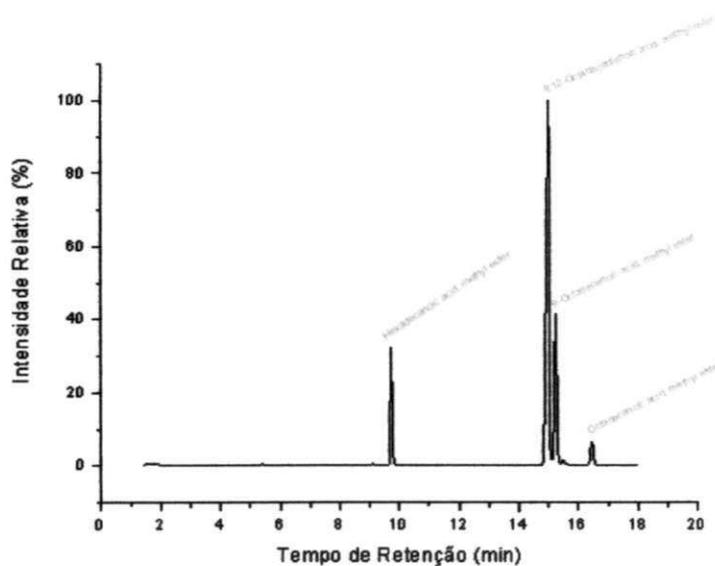


Figura 17 – Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto, rota etílica.

Tabela 10 – Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota metílica.

Éster metílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Palmitato	7,987	11,45
Linoleato	12,51	65,49
Oleato	12,73	20,04
Estearato	13,76	3,012
TOTAL	-	99,99

FONTE: Dados da pesquisa

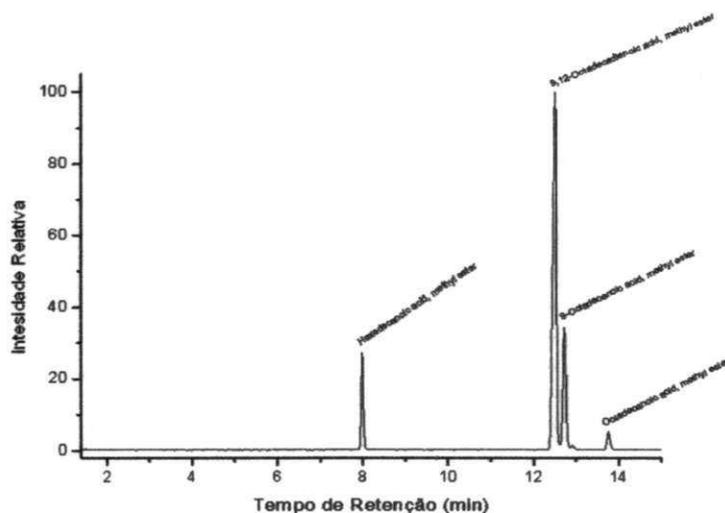


Figura 18 – Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota metílica.

Tabela 11 – Composição do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota etílica.

Éster etílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Palmitato	9,704	11,43
Linoleato	14,944	66,36
Oleato	15,197	19,09
Estearato	16,416	2,921
TOTAL	-	99,76

FONTE: Dados da pesquisa

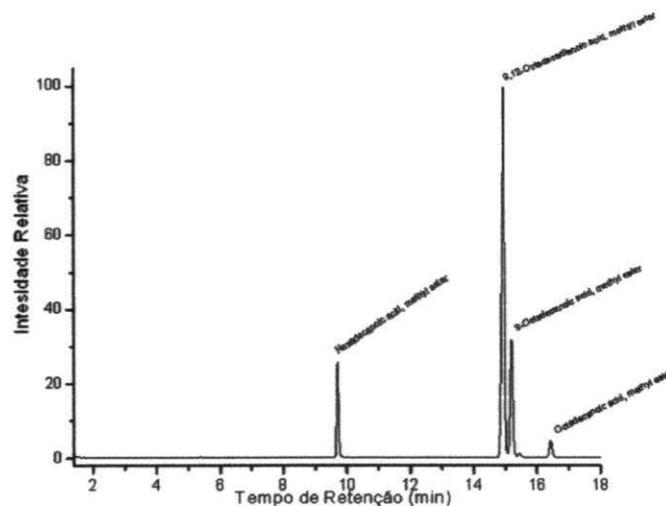


Figura 19 – Cromatograma do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado, rota etílica.

5.5.2. Análise Cromatográfica do Biodiesel de mamona

Através da cromatografia em fase gasosa do biodiesel de mamona etílico (Tabelas 12), verifica-se que o éster em maior quantidade é o ricinoleato de etila, característico do óleo de mamona.

Tabela 12 – Composição de biodiesel de mamona, etílica.

Éster etílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Ricinoleato	13,808	85,98
Linoleato	7,933	5,602
Oleato	7,696	4,700
Estearato	6,027	1,530
TOTAL	-	97,81

FONTE: Dados da pesquisa

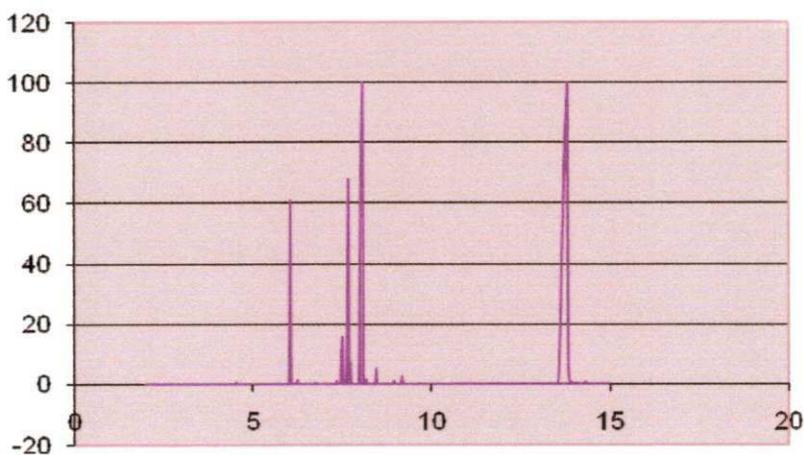


Figura 20 – Cromatograma do biodiesel de mamona etílico

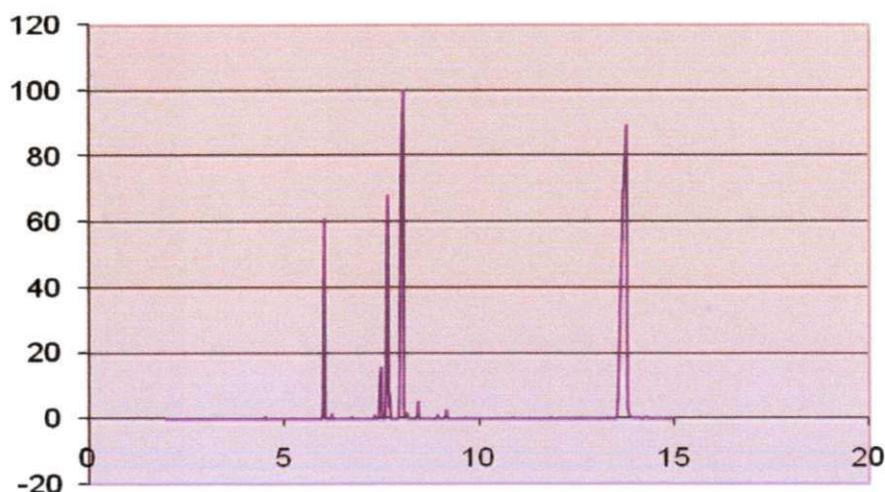
5.5.3. Análise Cromatográfica das misturas de biodiesel de maracujá e mamona

Através da cromatografia gasosa das misturas biodiesel de maracujá e mamona (rota etílica), verificou-se que os ésteres em maior quantidade em todas as proporções são o ricinoleato de etila e o linoleato de etila, característico do óleo de mamona e maracujá, respectivamente (figuras 21-23). A mistura de biodieseis etílico de maracujá e mamona 2:1 apresentou um maior teor de éster, aproximando-se do valor estabelecido pelo Regulamento Técnico 1/2008 da ANP, que exige valores acima de 96,5%.

Tabela 13 – *Composição de mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:1, etílica.*

Éster etílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Ricinoleato	13,796	42,20
Palmitato	6,054	7,945
Linoleato	8,076	25,43
Oleato	7,678	12,08
Estearato	7,504	2,931
Outros	-	0,980
TOTAL	-	91,57

FONTE: Dados da pesquisa

**Figura 21** – *Cromatograma da mistura de biodiesel maracujá e mamona 1:1 rota etílica***Tabela 14** – *Composição de mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:2, etílica.*

Éster etílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Ricinoleato	13,75	30,64
Palmitato	6,058	9,882
Linoleato	8,088	30,99
Oleato	7,681	15,03
Estearato	7,519	3,489
Outros	-	0,877
TOTAL	-	90,91

FONTE: Dados da pesquisa

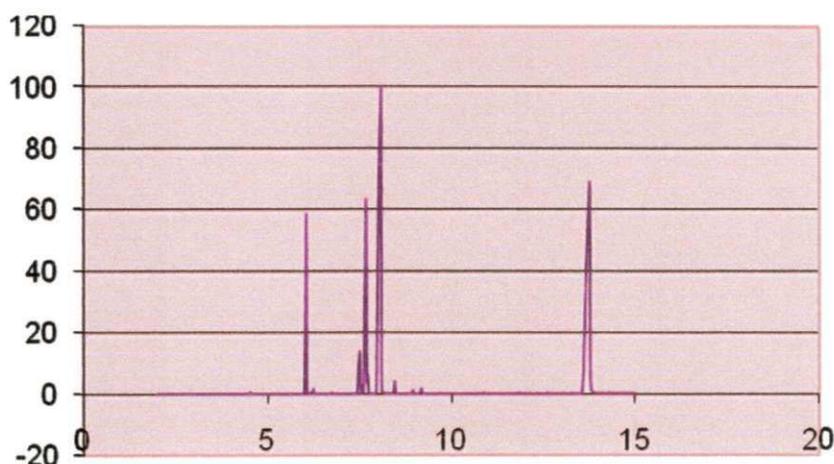


Figura 22 – Cromatograma da mistura de biodiesel maracujá e mamona 1:2 rota etílica

Tabela 15 – Composição de mistura de biodiesel de maracujá e mamona 2:1, etílica.

Éster etílico	Tempo de retenção (min.)	Teor (%)
Ricinoleato	13,762	29,03
Palmitato	6,061	9,420
Linoleato	8,093	31,79
Oleato	7,687	13,51
Estearato	7,514	3,229
Outros	-	8,604
TOTAL	-	95,58

FONTE: Dados da pesquisa

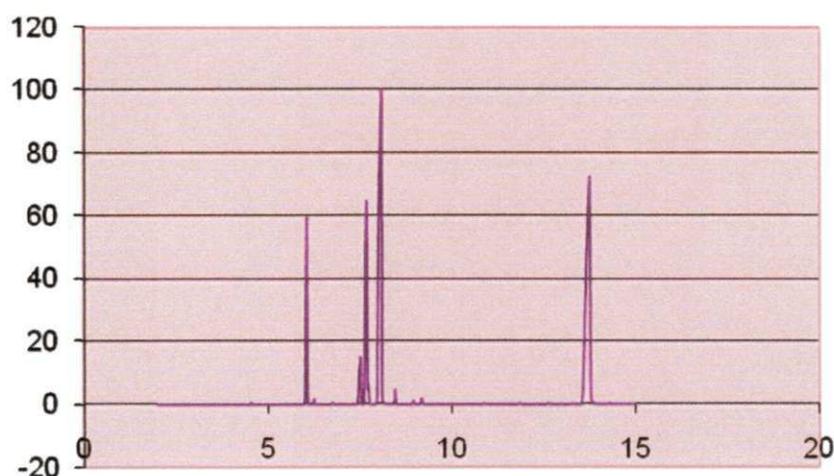


Figura 23 – Cromatograma da mistura de biodiesel maracujá e mamona 2:1 rota etílica

5.6. Análise Espectroscópica dos biodieseis e misturas

5.6.1. Análises espectroscópicas dos biodieseis de maracujá

No espectro infravermelho do biodiesel de maracujá, obtido do óleo bruto, pelas rotas metílica (figura 24 a) e etílica (figura 24 b), respectivamente, verificaram-se bandas fortes referentes ao grupo carbonila em 1740 e 1745 cm^{-1} , bandas médias referentes a deformação axial C-O em 1167 e 1212 cm^{-1} referente ao éster e em 722 cm^{-1} referente ao grupo $(\text{CH}_2)_n$.

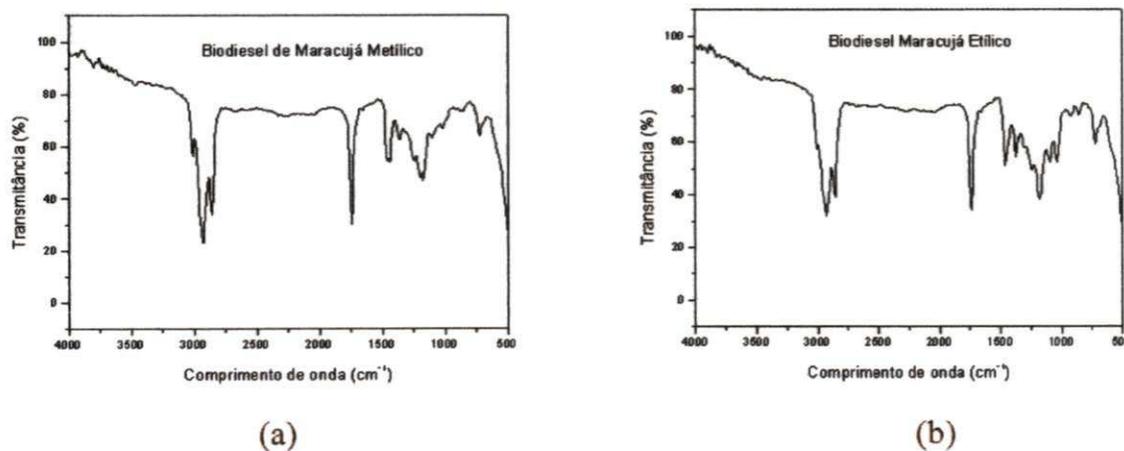


Figura 24– Espectro infravermelho do biodiesel maracujá metílico e etílico (óleo bruto)

No espectro infravermelho do biodiesel de maracujá, obtido do óleo refinado, pelas rotas metílica (figura 25 a) e etílica (figura 25 b), respectivamente, verificaram-se bandas fortes referentes ao grupo carbonila em 1738 e 1743 cm^{-1} , bandas médias referentes a deformação axial C-O em 1171 e 1212 cm^{-1} referente ao éster e em 720 cm^{-1} referente ao grupo

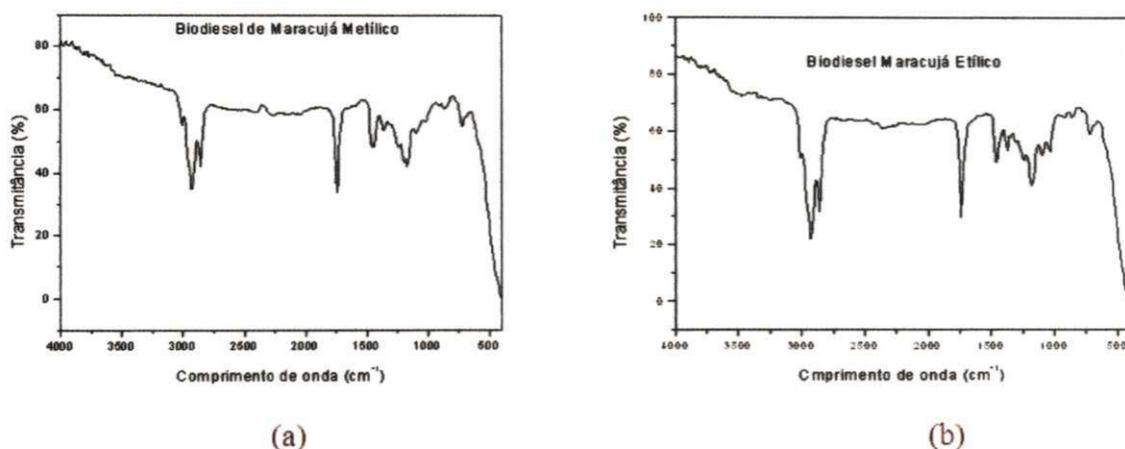


Figura 25 – Espectro infravermelho do biodiesel maracujá metílico e etílico (óleo refinado)

5.6.2. Análise Espectroscópica dos biodieseis de mamona

No espectro infravermelho do biodiesel de mamona, obtido pelas rotas metílica (figura 26 a) e etílica (figura 26 b), verificaram-se bandas fortes referentes ao grupo carbonila entre 1735 e 1743cm^{-1} , bandas médias referentes a deformação axial C-O em 1171 e 1196cm^{-1} referente ao éster e em 725cm^{-1} referente ao grupo $(\text{CH}_2)_n$. Nos dois espectros há uma outra banda de absorção na região de 3300cm^{-1} , referente à deformação axial do grupo O-H característico do ácido ricinoléico, principal componente do óleo de mamona. Além disso, o espectro referente ao biodiesel obtido do álcool etílico apresentou uma banda mais intensa nesta região, fator que pode ser atribuído a natureza do álcool, por ser mais susceptível a absorção de umidade. Nos biodieseis metílicos aparecem bandas de intensidades fracas entre $840\text{-}1126\text{cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação entre o carbono e o oxigênio (C-O) do grupo O-C-C.

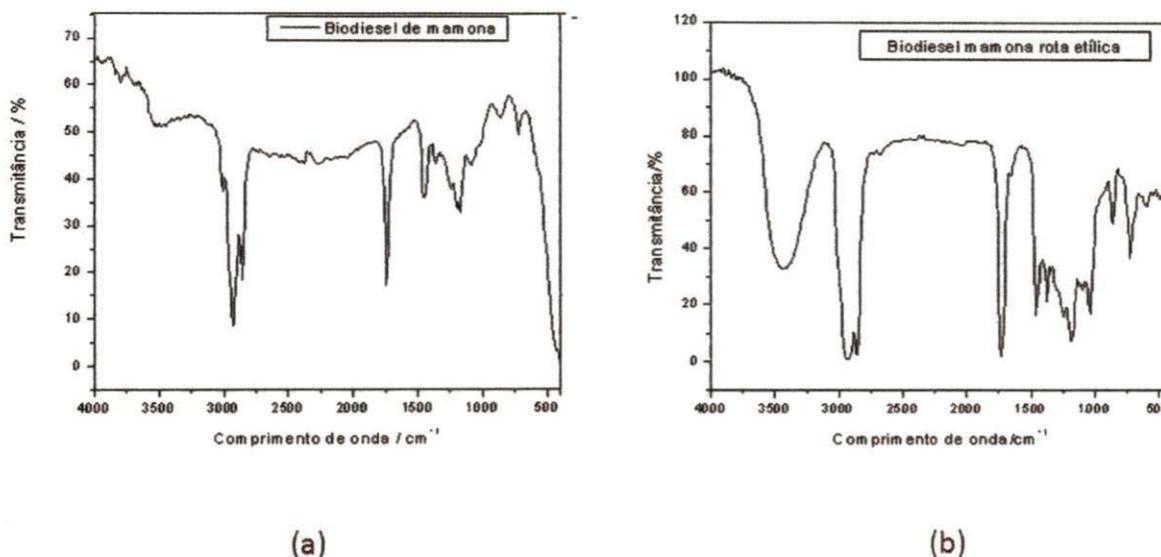
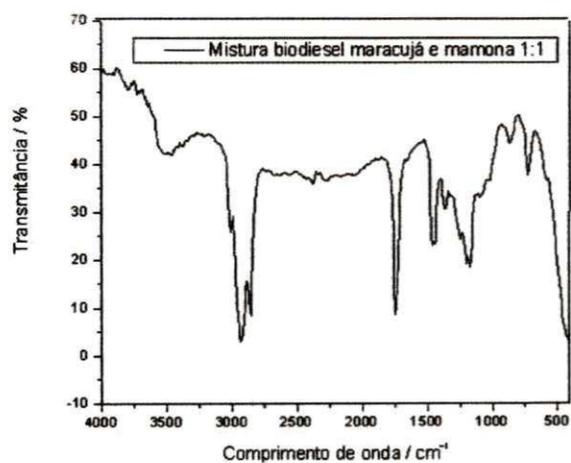


Figura 26 – Espectro infravermelho do biodiesel de mamona rota metilica e etilica

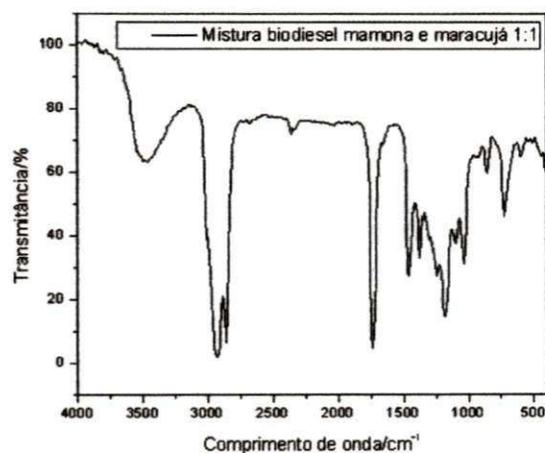
5.6.3. Análise Espectroscópica da mistura de biodieseis de maracujá e mamona

Com relação aos espectros de absorção na região do infravermelho das misturas, as bandas de absorção dos ésteres etílicos apresentaram intensidades mais forte que os ésteres metílicos, porém, em todas as amostras (Figuras 27-29) foi identificado uma banda forte devido à deformação axial do grupo carbonila (C=O) referente ao éster entre $1735-1743\text{ cm}^{-1}$, e duas bandas médias em 1172 e 1196 cm^{-1} referentes à deformação axial da ligação C-O característica dos ésteres. Além da presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$ em 725 cm^{-1} , Nos biodieseis metílicos aparecem bandas de intensidades fracas entre $840-1126\text{ cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação entre o carbono e o oxigênio (C-O) do grupo O-C-C.

A banda de absorção na região de 3300 cm^{-1} dos espectros referente à deformação axial do grupo O-H característico do ácido ricinoléico, principal componente do óleo de mamona, diminuiu a sua intensidade em relação ao biodiesel de mamona puro.

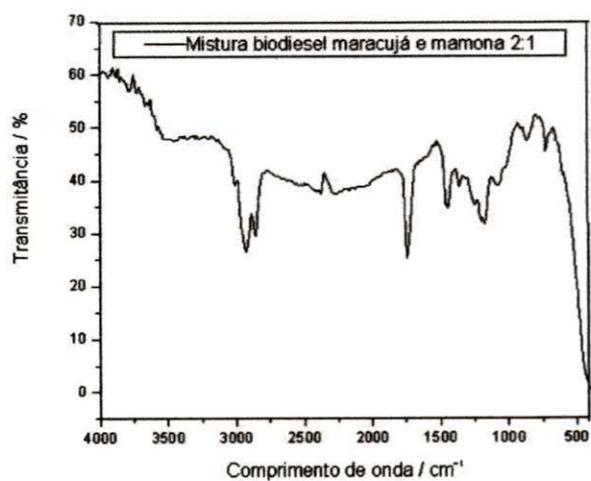


(a)

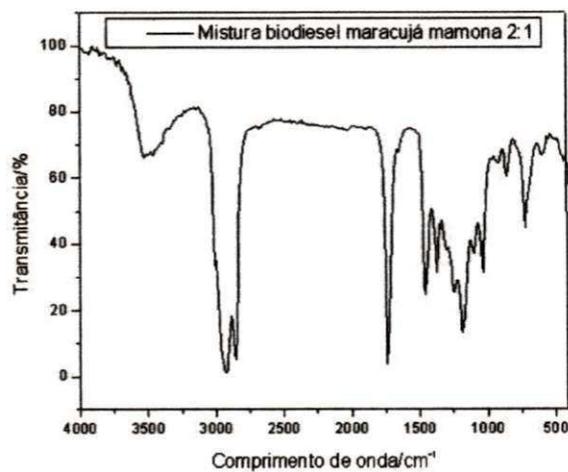


(b)

Figura 27 – Espectro infravermelho da mistura biodiesel maracujá e mamona 1:1 rota metilica e etilica



(a)



(b)

Figura 28 – Espectro infravermelho da mistura biodiesel maracujá e mamona 2:1 rota metilica e etilica

BIBLIOTECA

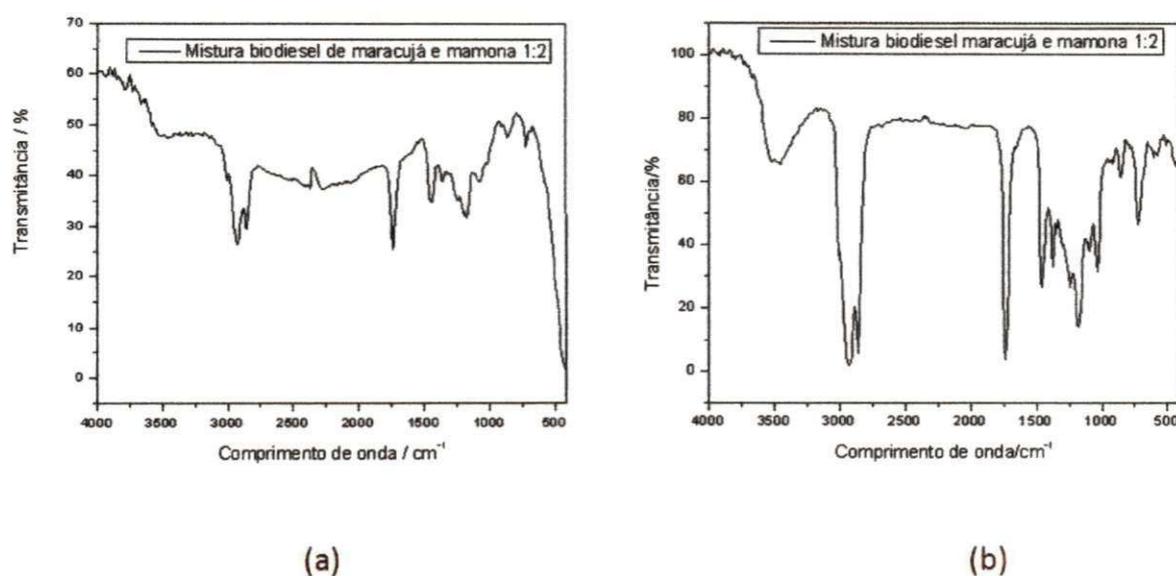


Figura 29 – Espectro infravermelho da mistura biodiesel maracujá e mamona 1:2 rota metilica e etilica

5.7. Estudo Térmico dos biodieseis e misturas

5.7.1. Estudo Térmico dos biodieseis de maracujá

As curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto na rota metilica apresentaram apenas uma etapa de perda de massa (Figura 30) no intervalo de 135-286°C com perda de massa de 98,44%, atribuída à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente linoleato e oleato de metila.

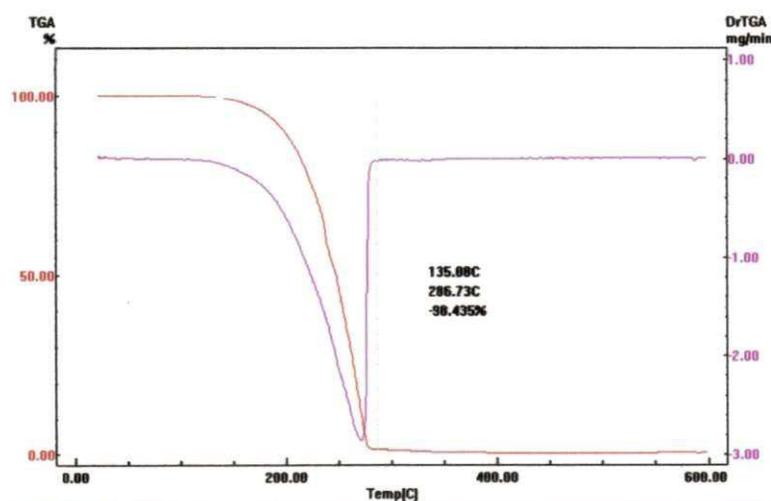


Figura 30 – Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo bruto rota metilica.

As curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto na rota etílica apresentaram duas etapas de perda de massa (Figura 31) no intervalo de 143-381°C com perda de massa de 92,58% e 379-529°C com perda de massa de 6,54%, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos, principalmente linoleato e oleato de etila.

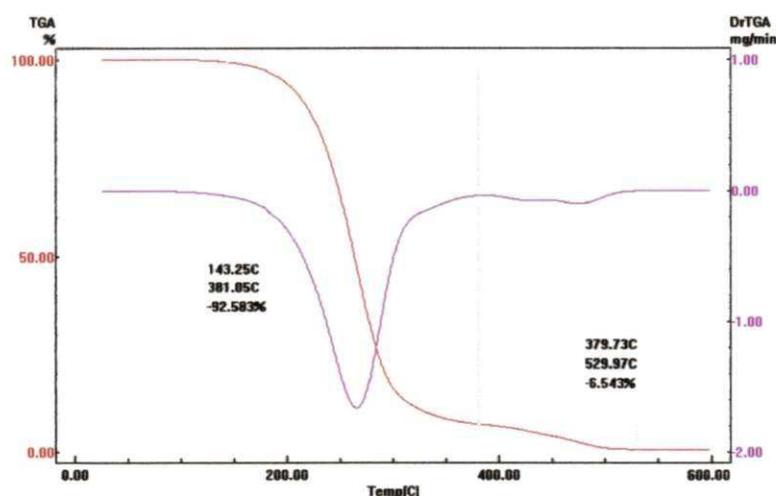


Figura 31 – Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo bruto rota etílica

As curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado na rota metílica apresentaram duas etapas de perda de massa (Figura 32) no intervalo de 125-278°C e 280-368°C com perdas de massa de 95,33 e 2,65%, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente linoleato e oleato de metila.

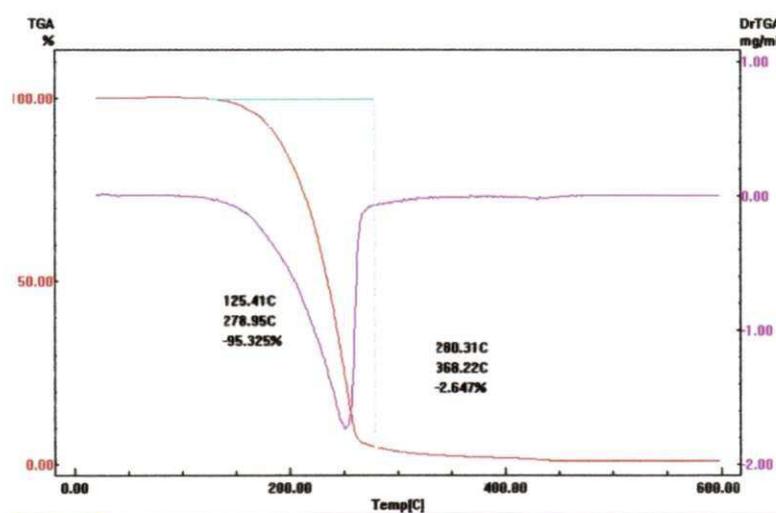


Figura 32 – Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo refinado rota metílica.

As curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá obtido do óleo refinado na rota etílica apresentaram duas etapas de perda de massa (Figura 33) no intervalo de 120-264°C e 264-

541°C com perdas de massa de 82,8 e 12,7%, atribuídas a volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos, principalmente linoleato e oleato de etila.

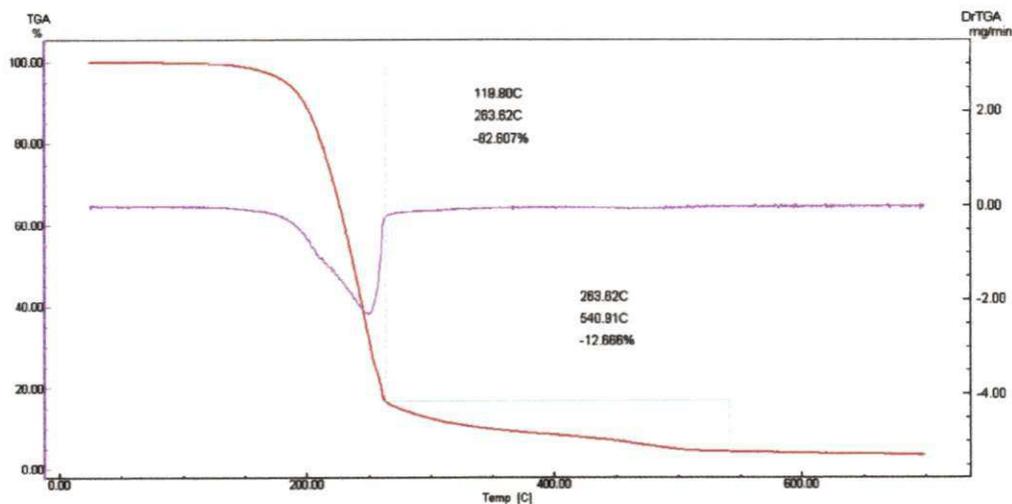


Figura 33 – Curvas TG/DTG do biodiesel de maracujá do óleo refinado rota etílica.

A temperatura inicial de decomposição do biodiesel foi menor do que a do óleo, demonstrando sua maior volatilidade, aproximando-se da temperatura do diesel, em torno de 60°C.

5.7.2. Estudo Térmico do biodiesel de mamona

As curvas TG/DTG do biodiesel de mamona rota metílica apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente o ricinoleato de metila (Figura 34). A primeira etapa ocorreu entre 154 a 287°C, com perda de massa 95,5% e a segunda etapa entre 287 e 527°C, com perda de massa de 4,3%.

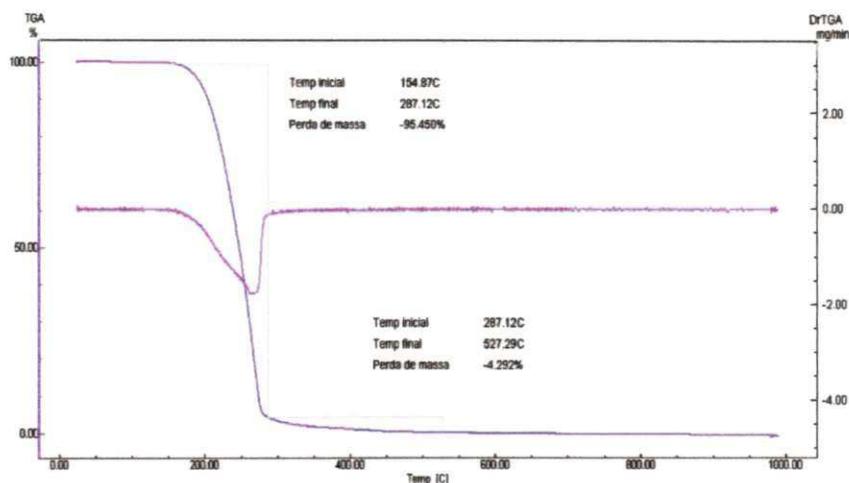


Figura 34 – Curvas TG/DTG do biodiesel de mamona rota metilica

As curvas TG/DTG do biodiesel de mamona rota etilica apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos, principalmente o ricinoleato de etila (Figura 35). A primeira etapa ocorreu entre 148-297 °C, com perda de massa 89,6% e a segunda etapa entre 297-464 °C, com perda de massa de 10,1%.

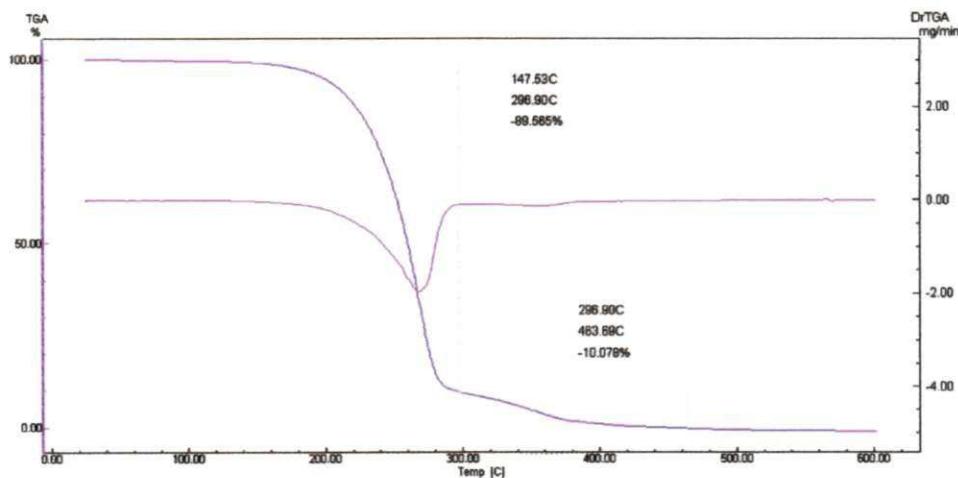


Figura 35 – Curvas TG/DTG do biodiesel mamona rota etilica

5.7.3. Estudo Térmico das misturas de biodieseis de maracujá e mamona (rota metilica)

O biodiesel de maracujá (125 °C) é menos estável do que o biodiesel de mamona (154°C), devido os ácidos graxos linoléico e oléico, que são mais susceptíveis a oxidação.

A mistura de biodiesel de maracujá e mamona na proporção 1:1 (Figura 36) aumentou um pouco a estabilidade (temperatura inicial de decomposição de 137°C) em relação ao biodiesel puro de maracujá (125°C), devido o componente majoritário do óleo de mamona que é o ácido ricinoléico, o que foi confirmado pelo perfil das misturas com maior (Figura 37) e menor composição de biodiesel de mamona (Figura 38), com temperaturas iniciais de decomposição de 145 e 134°C, respectivamente.

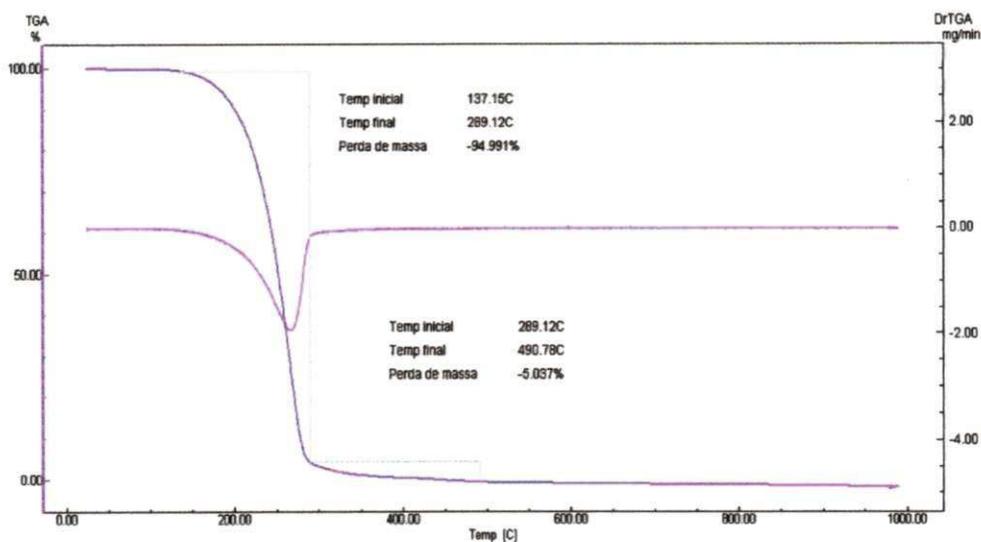


Figura 36 – Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:1 rota metilica

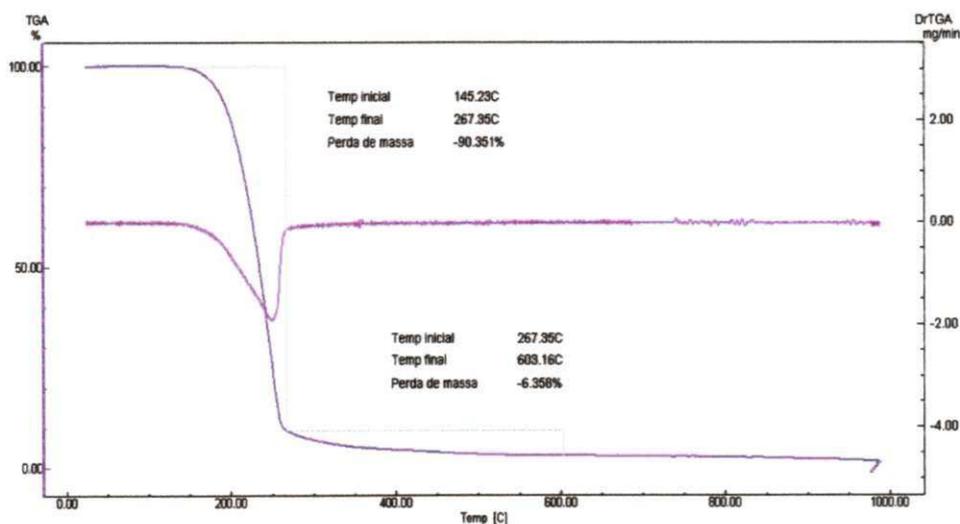


Figura 37 – Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:2 rota metilica

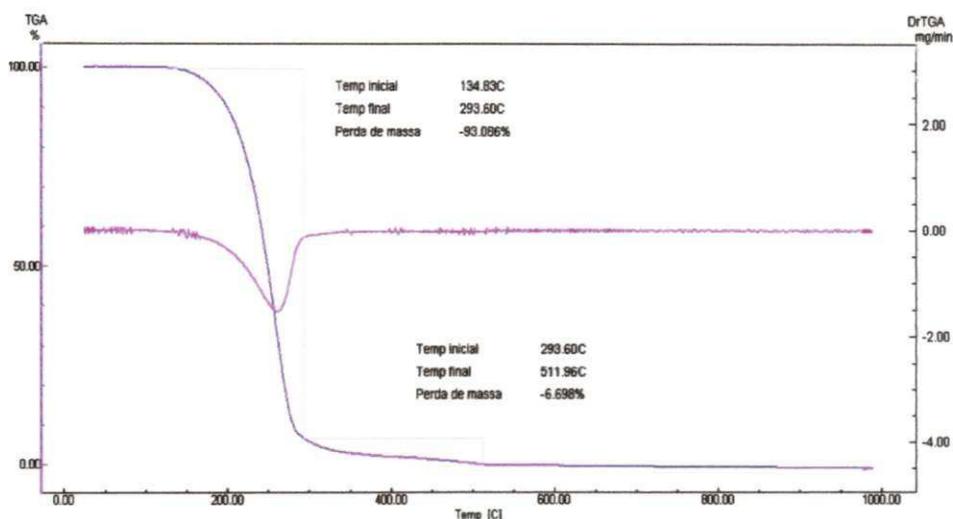


Figura 38 – *Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 2:1 rota metílica*

5.7.4. Estudo Térmico das misturas de biodieseis de maracujá e mamona (rota etílica)

5.7.4.1. Curvas Termogravimétricas (TG)

Em relação ao álcool utilizado, os biodieseis obtidos pela rota metílica foram mais estáveis do que os obtidos pela rota etílica.

A mistura de biodiesel de maracujá e mamona na proporção 1:1 (Figura 39) aumentou um pouco a estabilidade (temperatura inicial de decomposição de 134 °C) em relação ao biodiesel puro de maracujá (116°C), devido o componente majoritário do óleo de mamona que é o ácido ricinoléico, o que foi confirmado pelo perfil das misturas com maior (Figura 40) e menor composição de biodiesel de mamona (Figura 41), com temperaturas iniciais de decomposição de 144 e 129°C, respectivamente

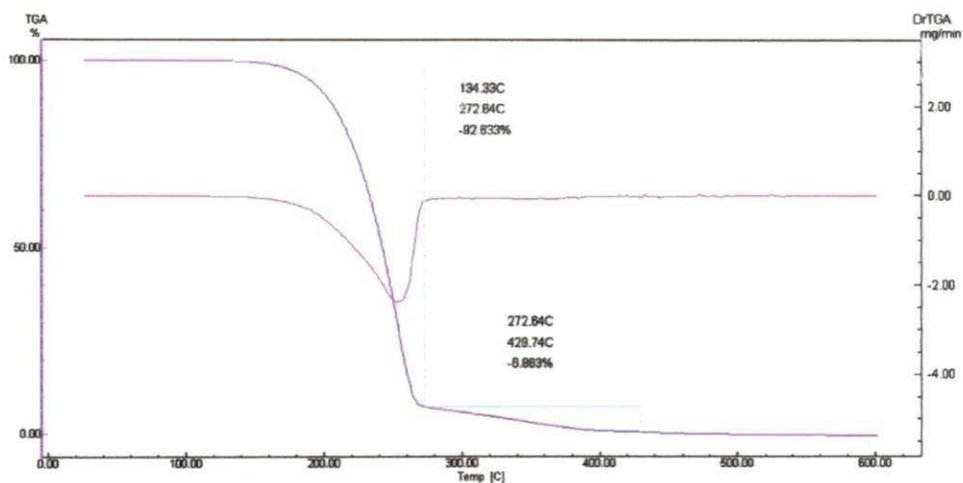


Figura 39 – Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:1 rota etílica

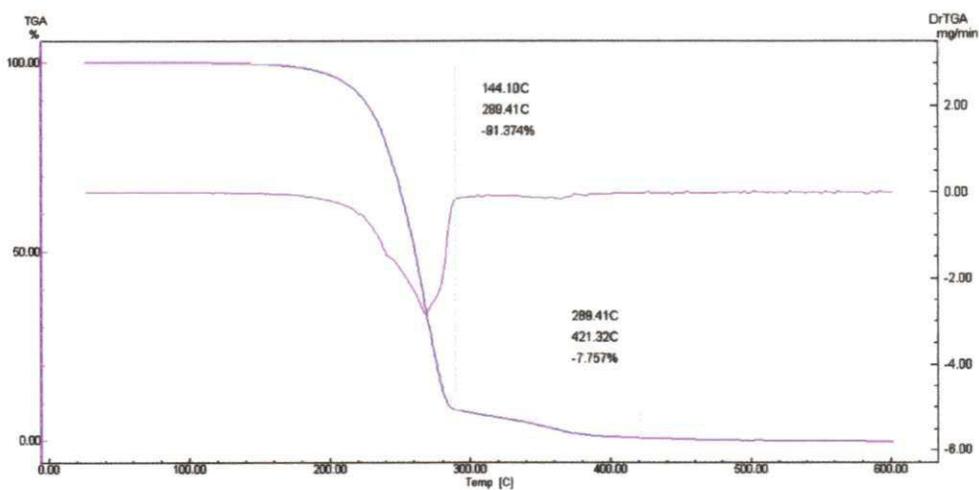


Figura 40 – Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 1:2 rota etílica

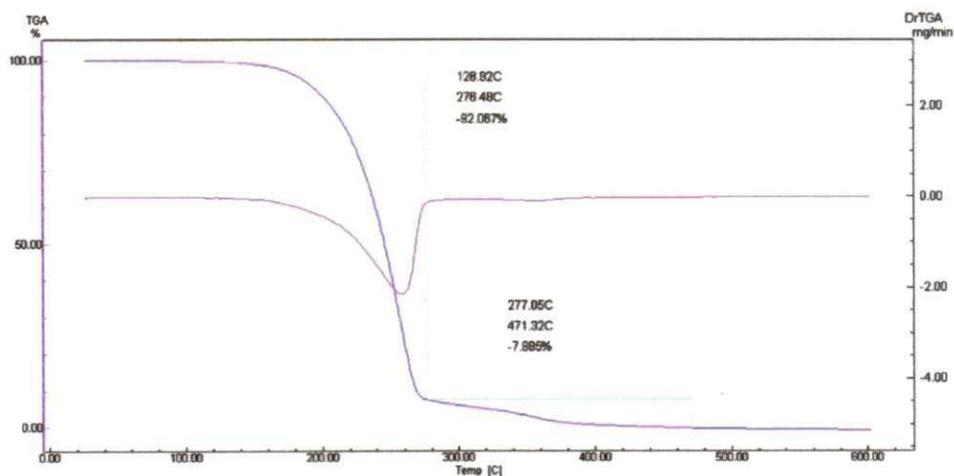


Figura 41 – Curvas TG/DTG da mistura de biodiesel de maracujá e mamona 2:1 rota etílica

6. CONCLUSÃO

A extração por prensagem contínua, apesar de ser mais simples e de baixo custo, não apresentou total eficiência no rendimento do óleo, a qual foi otimizada após a extração química, aumentando o rendimento total.

O biodiesel de maracujá obtido do óleo bruto apresentou melhor rendimento do que o obtido do óleo refinado na rota metílica, no entanto na rota etílica, o biodiesel obtido do óleo refinado apresentou melhor rendimento.

Os espectros de infravermelho apresentaram bandas características dos ésteres no biodiesel metílico e etílico. Nas misturas as bandas de absorção referentes ao grupo O-H, característico do ácido ricinoléico no biodiesel de mamona, foi menos intensa à medida que se adicionou o biodiesel de maracujá.

A cromatografia em fase gasosa confirmou a obtenção dos ésteres após reação de transesterificação e indicou uma maior quantidade de ésteres derivados de ácidos linoléicos e oléicos, no caso do maracujá, e do ácido ricinoléico, no caso da mamona.

Os biodieseis de maracujá apresentaram parâmetros físico-químicos dentro dos padrões estabelecidos pela ANP e rendimento satisfatório, desta forma o óleo de maracujá apresenta potencial para ser utilizado na produção de biodiesel.

A viscosidade do biodiesel de mamona ficou fora dos limites estabelecidos. Em relação às misturas de biodieseis a viscosidade cinemática do biodiesel de mamona foi reduzida após a adição de biodiesel de maracujá em todas as proporções, no entanto a proporção com maior teor de mamona ainda ficou fora da norma.

Através das curvas termogravimétricas verificou-se que o biodiesel de mamona apresentou maior estabilidade do que o de maracujá, devido à composição do óleo de maracujá, que são mais susceptíveis a oxidação. Em relação ao álcool utilizado, os biodieseis obtidos pela rota metílica foram mais estáveis do que os obtidos pela rota etílica.

A mistura de biodiesel de maracujá e mamona na proporção 1:1 aumentou um pouco a estabilidade térmica em relação ao biodiesel puro de maracujá, devido o componente majoritário do óleo de mamona, o que foi confirmado pelo perfil das misturas com maior e menor composição de biodiesel de mamona.

REFERÊNCIAS

- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7 de 19/03/2008. Disponível em: <http://www.anp.org.br>. Acesso em 20 de abril de 2010.
- ARICETTI, J. A.; TUBINO, M.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, O. **Método Rápido e de Baixo Custo para a Determinação do índice de Iodo de Biodiesel**. Anais em Congresso. 32ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de química, Fortaleza, CE, 2009. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1812-2.pdf>. Acesso em 30 de abril de 2010.
- AYUB, R. A.; COLUSSI, F. & FERRARI, R. A.; **Caracterização de subproduto da industrialização do maracujá-aproveitamento das sementes**, Rev. Bras. Frutic, Jaboticabal-SP, 2004.
- BELTRÃO, N. E. M.; **Comunicado Técnico 177: informações sobre o Biodiesel, em especial feito com óleo de Mamona**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Embrapa - ISSN 0102-0099, Campina Grande, PB. Dezembro/2003.
- BIODIESELBR**: <http://www.biodieselbr.com.br>. Acesso em abril 2010.
- BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, quarta edição. Volume 2. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2006.
- CAMPESTRE.COM**, disponível em <http://www.campestre.com.br/oleo-maracuja.shtml>. Acesso em 15/04/2010.
- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**, João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.
- CARLESSO, V. O.; BERBERT, P. A.; SILVA, R. F.; DETMANN, E. **Secagem e Armazenamento de Sementes de Maracujá Amarelo**. Revista Brasileira de Sementes, vol. 30, nº 2, p.065-074, 2008.
- CARNEIRO, P. I. B.; REDA, S. Y. **Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações**. Revista Analytica, nº 27, Fevereiro/março, 2007.

COHEN, K. O.; **Determinação das Características Físico-Químicas e Compostos Funcionais de Espécies de Maracujá Doce.** IX Simpósio Nacional do Cerrado e II Simpósio Internacional Savanas Tropicais. Brasília, DF, 2008.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; ABRANTES, T. A. S.; CASTRO, D. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. F. **Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica.** Polímeros [online]. 2004, vol.14, n.1, pp. 46-50. ISSN 0104-1428.

DABDOUB, M. J. et al. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, 2009.

DANTAS, A. C. V. L.; LIMA, A. A.; GAÍVA, H. N. **Cultivo do Maracujazeiro.** Tecnologia Fácil – 15, ISSN 1809-6735 ISBN 85-87890-48-4. Ed. LK, Brasília, 2006.

DANTAS, H. J.; **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão,** Dissertação de Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa - PB, 2006.

DANTAS, M. B.; **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho,** Dissertação de Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa - PB, 2006.

DE MARCHI, R.; MONTEIRO, M.; BENATO, E. A.; SILVA, C.A.R. **Uso da cor da casca como indicador de qualidade do maracujá amarelo (*Passiflora edulis Sims. f. flavicarpa Deg.*) destinado à industrialização.** Ciênc. Tecnol. Aliment. [online]. 2000, vol.20, n.3, pp. 381-387. ISSN 0101-2061.

FREIRE, L. M. S. **Otimização da Síntese etanólica do Biodiesel de Pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) e Determinação dos seus parâmetros Fluidodinâmicos.** Dissertação de Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa - PB, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel.** Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. **Caracterização dos Óleos de Algumas Sementes de frutas como Aproveitamento de Resíduos Industriais.** Ciênc. Agrotec., Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

LIMA, P. V. P. S.; REIS, F. A.; RODRIGUES, M. I. V. **Produção De Biodiesel A Partir Da Mamona – Impactos Na Área Cultivada Com Culturas De Subsistência No Brasil.** XLV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Londrina, 22 a 25 de julho de 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos,** Quím. Nova, Vol. XY, Nº. 00, 1-13, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **A crise do petróleo e os biocombustíveis,** disponível em <http://www.mme.gov.br/mme>. Acesso em: Maio de 2010.

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

NETO, C. C.; **Análise Orgânica - Métodos e procedimentos para a caracterização de organoquímicos,** volume 2, Editora UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. **Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 24, n. 2, jun. 2004 (pág. 178-182). Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v24n2/v24n2a04.pdf>. Acesso e 13 de abril de 2010.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Unigráfica: Fortaleza, Brasil, 2003.

PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E. F.; SHIKIDA, F. A.; MELLO, F. T. **Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?.** Rev. Econ. Sociol. Rural, Brasília, v. 45, n. 3, set. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo>. Acesso em 10 de abril de 2010.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. **Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral.** Quím. Nova, Vol. 30, Nº. 5, 1374-1380, 2007.

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata).** Dissertação de Mestrado em Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa - PB, 2008.

SANTOS, N. A.; VASCONCELOS, A. F. F.; SANTOS, J. R. J.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, M. C. D.; SOUZA, A. G. **Efeito da adição de Biodiesel de Babaçu ao Biodiesel de Mamona sobre a Massa Específica e Propriedades Reológicas.**

Disponível em: <http://www.cpamn.embrapa.br/agrobioenergia/trabalhos/113.PDF>. Acesso em: 02/05/2010.

SARTORI, M. A.; PEREZ, R. SILVA Jr. A. Z. G.; MACHADO, S. R. S.; SANTOS, M. M. S.; MIRANDA, C. A. C. **Análise de arranjos para extração de óleos vegetais e suprimento de usina de biodiesel.** Rev. Econ. Sociol. Rural [online]. 2009, vol.47, n.2, pp. 419-434. ISSN 0103-2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/>. Acesso em 03 de abril de 2010.

SENA JR., F.C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; PIMENTEL, M. F. STRAGEVITCH, L. **Previsão da Viscosidade do Biodiesel de Mamona e suas Misturas com Ésteres de Outras Oleaginosas Utilizando Espectroscopia no Infravermelho.** Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006>.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., **Química Orgânica**, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, 2009

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 8, 2007.

VIANNA-SILVA, T; RESENDE, E. D.; VIANA, A. P. FERREIRA, S. M. F.; CARLOS, L. A.; VITORAZI, L. . **Qualidade do suco de maracujá-amarelo em diferentes épocas de colheita.** Ciência e Tecnologia de Alimentos. ISSN 0101-2061, v. 28, n. 3, Campinas, SP, set. 2008.

VIEIRA, R. de M.; LIMA, E. F, **Importância sócio econômica e melhoramento de plantas para o Nordeste brasileiro,** Disponível em: <http://www.cpatsa.embrapa.br/catalogo/livroorg/mamona.pdf>, Acesso em: abril de 2010.

ANEXO

Anexo I: Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 DOU 20.3.2008

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

REPUBLICAÇÃO

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

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

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

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

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

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

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

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

cerbiodiesel@anp.gov.br.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação

	da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer

ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

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

	Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538

Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

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

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

(9) O limite máximo de 19 °C é válido para a região Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(10) os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.