

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

TALITA BESSEGATTO

**PRODUÇÃO E ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DE BIODIESEL A PARTIR
DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2015**

TALITA BESSEGATTO

PRODUÇÃO E ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

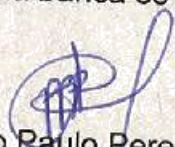
Professor Orientador: Me. Pedro Paulo Pereira
Coorientador: Profº. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima.

Pato Branco, 2015

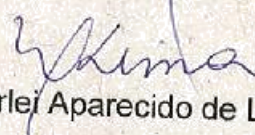
TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora N° 3.1.2015-B de 2015.

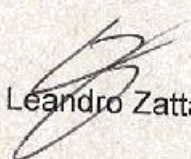
Fizeram parte da banca os professores.



Pedro Paulo Pereira



Vanderlei Aparecido de Lima



Leandro Zatta

Aos meus queridos pais, Jair e Clarice pelo amor, educação e apoio incondicional em todas as fases da minha vida. Muito obrigada, porque foram com bases nesses ensinamentos e valores que consegui ultrapassar dificuldades e alcançar os meus objetivos.

A minha amada irmã, Thais que apesar da distância sempre esteve presente apoiando-me a vencer os obstáculos. Muito obrigada pelo seu amor e carinho.

Ao meu querido avô Leonório (in memoriam) e a minha avó Sirlei por dividirem comigo todas as fases da minha vida universitária, pelo auxílio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

- Ao Deus Criador dono e consumidor de minha fé em todos os momentos de minha jornada.
- Ao Orientador, Me. Pedro Paulo Pereira, pela orientação, amizade, empenho e auxílio na condução do projeto de pesquisas, bem como no incentivo e constante contribuição para minha formação profissional e pessoal.
- À Maria Gabriela Tiritan, pelo auxílio nas pesquisas.
- Aos funcionários do LAQUA – Laboratório de Qualidade Agroindustrial, da UTFPR, pela realização de algumas análises necessárias ao projeto.
- A Empresa Silofértil – Dério Rost & Cia. Ltda., Pato Branco PR., por ceder ao projeto, grãos de pinhão manso e proporcionar a prensagem dos mesmos para obtenção de óleo para nossas pesquisas.
- Ao Professor, Dr. Vanderlei Aparecido de Lima, pelo auxílio e apoio durante a execução do trabalho, principalmente na parte de estatística, sem o seu apoio à realização deste trabalho não seria possível.
- A todos meus amigos no incentivo e apoio moral para a realização dos trabalhos.
- As dicas recebidas por colegas de trabalho, mesmo sendo informais foram de grande utilidade.
- Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma auxiliaram na realização dessa importante fase do meu curso e de minha vida. Peço desculpas aquelas que não estarão presentes em minhas palavras, mas com certeza fazem parte de minha gratidão.

RESUMO

BESSEGATTO, Talita. Produção e análise quimiométrica de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso. 2015. 52 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados para a obtenção do biodiesel são os óleos de milho, mamona, girassol, soja, algodão, palma, entre outros. No entanto, recentemente, o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) está sendo considerado como uma boa opção agrícola, por ser um óleo de excelente qualidade. Este trabalho teve como proposta estudar a produção de ésteres utilizando como matéria-prima óleo de pinhão manso. O óleo foi submetido a análises físico-químicas tais como: índices de acidez, índice de saponificação, teor de ácidos graxos livres e umidade. A rota utilizada foi a etanólise com diferentes catalisadores H_2SO_4 e H_3PO_4 em diferentes concentrações, variando a razão molar óleo:álcool (1:9 e 1:18). Para a produção do biodiesel foi empregado reação de transesterificação, que foi realizada sob temperatura de $65^{\circ}C$ e por uma hora de reação. Observou-se que o tipo de catalisador, sua concentração e a razão molar óleo:água influenciaram no rendimento da reação. A amostra de biodiesel foi submetida a análises físico-químicas como índice de acidez, umidade, densidade e viscosidade. Os resultados destas análises foram comparados aos valores vigentes das normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Através dos resultados do rendimento do biodiesel foi usado a quimiometria para otimizar o experimento.

Palavras-chave: pinhão manso, biodiesel, reação, análises.

ABSTRACT

BESSEGATTO, Talita. Production and chemometric analysis of biodiesel from jatropha oil. 2015. 52 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

In Brazil, vegetable oils commonly used for obtaining biodiesel oils are corn, castor beans, sunflower, soybean, cotton, palm, among others. However, recently, jatropha (*Jatropha curcas* L.) is being considered as a good agricultural option, for being an excellent quality oil. This work aimed to study esters production using as raw material jatropha oil. The oil was subjected to physical and chemical analysis such as acid index, saponification index, free fatty acids content and humidity. The route used was ethanolysis with different catalysts H₂SO₄ and H₃PO₄ at different concentrations varying the molar ratio of oil: ethanol (1: 9 and 1:18). For the production of biodiesel was used the transesterification reaction, which was held under 65°C temperature and the reaction time was one hour. It was observed that the type of catalyst, concentration and molar ratio of oil: water influenced on the reaction yield. The biodiesel sample was subjected to physical-chemical analysis as acid value, moisture, density and viscosity. The results of these analyzes were compared with the current values of the standards of the Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Through the biodiesel yield results it was used chemometrics to optimize the experiment.

Keywords: jatropha, biodiesel, reaction, analysis.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	–	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO	31
TABELA 2	–	MATRIZ DE PLANEJAMENTO 2 ² PARA EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE DE TRIGLICERÍDIOS COM O CATALISADOR ÁCIDO SÚLFÚRICO, H ₂ SO ₄	34
TABELA 3	–	MATRIZ DE PLANEJAMENTO 2 ² PARA EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE DE TRIGLICERÍDIOS COM O CATALISADOR ÁCIDO FOSFÓRICO, H ₃ PO ₄	35
TABELA 4	–	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL REGULAMENTADO PELA ANP E DE AMOSTRAS PRODUZIDAS NESTE ESTUDO.....	35
TABELA 5	–	ANÁLISE DE EFEITO ESTIMADO PARA RENDIMENTO DO BIODIESEL UTILIZANDO ÁCIDO SÚLFÚRICO (H ₂ SO ₄) COMO CATALISADOR.....	37
TABELA 6	–	ANÁLISE DE COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA RENDIMENTO DO BIODIESEL UTILIZANDO ÁCIDO SÚLFÚRICO (H ₂ SO ₄) COMO CATALISADOR.....	38
TABELA 7	–	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA OS EFEITOS DO RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₂ SO ₄ (F2), E OS VALORES DE SOMA DOS QUADRADOS, F CALCULADO E NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA.....	41
TABELA 8	–	ANÁLISE DE EFEITO ESTIMADO PARA RENDIMENTO DO BIODIESEL UTILIZANDO ÁCIDO FOSFÓRICO (H ₃ PO ₄) COMO CATALISADOR.....	41
TABELA 9	–	ANÁLISE DE COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA RENDIMENTO DO BIODIESEL UTILIZANDO ÁCIDO FOSFÓRICO (H ₃ PO ₄) COMO CATALISADOR.....	42
TABELA 10	–	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA), COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA OS EFEITOS DO RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₃ PO ₄ (F2), E OS VALORES DE SOMA DOS QUADRADOS, F CALCULADO E NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA.....	45

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS (TRIACILGLICERÍDEO) ONDE R REPRESENTA A CADEIA CARBÔNICA DOA ACIDOS GRAXOS LIVRES E R', A CADEIA CARBÔNICA DO ÁLCOOL REAGENTE MANSO.....	13
FIGURA 2 – PLANTA DO PINHÃO MANSO.....	18
FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA GERAL DE LIPÍDEOS.....	20
FIGURA 4 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	25
FIGURA 5 – DECANTAÇÃO DO BODIESEL.....	26
FIGURA 6 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DAS ATIVIDADES REALIZADAS EM LABORATÓRIO PARA A PRODUÇÃO DO BODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO.....	27
FIGURA 7 – GRÁFICO DE PARETO REPRESENTANDO OS EFEITOS DO RENDIMENTO DE BODIESEL NA UTILIZAÇÃO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO:ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₂ SO ₄ (F2).....	38
FIGURA 8 – GRÁFICO DE REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA EM FUNÇÃO DOS EFEITOS DO RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO SULFÚRICO H ₂ SO ₄ (F2).....	39
FIGURA 9 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE CONTORNO (B) EM FUNÇÃO DOS EFEITOS DO RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₂ SO ₄ (F2).....	40
FIGURA 10 – GRÁFICO DE PARETO REPRESENTANDO OS EFEITOS DO RENDIMENTO DE BODIESEL NA UTILIZAÇÃO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₃ PO ₄ (F2).....	43
FIGURA 11 – GRÁFICO DE REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA EM FUNÇÃO DOS EFEITOS DO RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₃ PO ₄ (F2).....	44
FIGURA 12 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE CONTORNO (B) EM FUNÇÃO DOS EFEITOS DO RENDIMENTO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO RAZÃO MOLAR ÓLEO: ÁLCOOL (F1) E TEOR DE ÁCIDO H ₃ PO ₄ (F2).....	44

LISTA DE SIGLAS

AG	Ácidos Graxos
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
HCl	Ácido clorídrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1 BIODIESEL	16
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	17
3.2.1 Pinhão Manso (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	17
3.2.2 Etanol	19
3.2.3 Catalisadores	19
3.3 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	20
3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	21
3.4.1 Catalisadores básicos	22
3.4.2 Catálise ácida.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 EXTRAÇÃO DO PINHÃO MANSO.....	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DO PINHÃO	24
4.3 PREPARAÇÃO DO ALCÓXIDO.....	24
4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	25
4.5 DECANTAÇÃO	25
4.6 AQUECIMENTO/ SECAGEM DO BIODIESEL.....	26
4.7 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	28
4.7.1 Índice de acidez	28
4.7.2 Ácidos graxos livres.....	28
4.7.3 Umidade e voláteis	29
4.7.4 Densidade	29
4.7.5 Viscosidade	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO	31
5.2 CONVERSÃO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL.....	32

5.3 OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS ATRAVÉS DA CONVERSÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO (H ₂ SO ₄).....	37
5.4 OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS ATRAVÉS DO RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO-SE ÁCIDO FOSFÓRICO (H ₃ PO ₄).	42
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
7 REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

À exceção de energia hidroelétrica e da energia nuclear, a maior parte da energia consumida mundialmente tem a sua origem no petróleo, no carvão ou no gás natural. As reservas mundiais destas fontes energéticas são limitadas, sendo necessário procurar novas fontes de energia alternativas. Nesta perspectiva surgiram os óleos vegetais. De fato estes constituem uma fonte de energia renovável, possuindo um conteúdo energético próximo ao diesel fóssil (FELIZARDO, 2003). O biodiesel possui forte apelo social, pois é capaz de gerar emprego e renda no campo, assim como diminuir a dependência brasileira dos mercados internacionais de energia.

O biodiesel é um biocombustível constituído de ésteres de alquila usualmente produzidos da reação de transesterificação de um triacilglicerol com álcool, geralmente metanol ou etanol na presença de catalisador homogêneo ou heterogêneo (Figura 1) (GAMA, GIL e LACHTER, 2010).

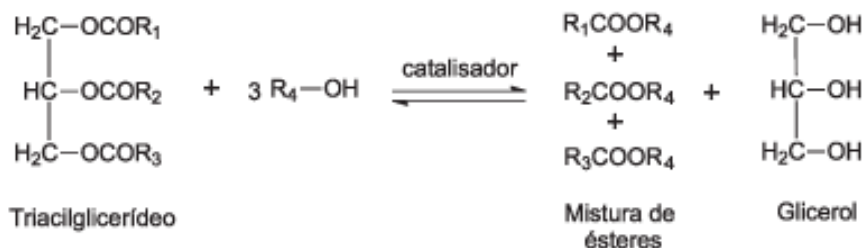


Figura 1- Transesterificação de triacilgliceróis (triacilglicerídeo) onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos e R', a cadeia carbônica do álcool reagente.

Fonte: GERIS, 2007.

A transesterificação de óleo com monoálcoois (alcoólise), especificamente metanol e etanol, promove a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como coproduto. O peso molecular desses monoésteres é próximo ao do diesel (DANTAS, 2006).

O Brasil até pouco tempo atrás, era um país dependente do mercado externo no que diz respeito ao consumo de óleo diesel. Com o objetivo de reduzir a importação, o Governo Federal lançou em 2005 um programa de incentivo ao plantio de oleaginosas para a produção do biodiesel, investindo em pesquisas na área de energias alternativas, e, tendo por meta até 2008, que 2% de todo o óleo consumido no país fosse oriundo de combustível vegetal (DALCHIAVON, 2008).

Na busca de alternativas para amenizar os problemas aliados à questão de esgotamento das reservas de petróleo e a busca por fontes de energia renovável

está a questão de priorizar o investimento em energias alternativas, a partir daí, têm-se estudado o desenvolvimento de tecnologias limpas. Dentre essas, tem-se a utilização de biomassa na produção de combustível, o biodiesel, a partir de óleos vegetais (como o pinhão manso) e gorduras, tanto *in natura* como residuais. Também não se deve deixar de mencionar os ganhos ambientais, sejam eles advindos da redução direta das emissões de gás carbônico, como da fixação de carbono atmosférico pela fotossíntese, durante o crescimento das culturas que produzem o óleo. Contudo, é preciso manter e aumentar os investimentos nos projetos de biodiesel, inserindo o Brasil no que há de mais moderno em termos de biocombustíveis (TEIXEIRA, 2010).

O futuro do biodiesel depende de gorduras animais ou vegetais (oleaginosas) sendo que essas precisam de alta produção de óleo por hectare e baixos custos de produção. Resultados de pesquisas abrem mercado para o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) que foi incluído como uma alternativa para fornecimento de matéria-prima devido à expectativa de alta produtividade em óleo e seu baixo custo de produção, por ser perene (DALCHIAVON, 2010).

Diante de estudos, pode-se observar que o potencial de produção do pinhão manso encontrado na literatura mundial varia desde 500 kg/ha/ano (plantios jovens e áreas marginais) até 12ton/ha/ano (plantios com 5 anos ou mais, em solos com boa fertilidade e precipitação pluviométrica adequada). Suas sementes contêm cerca de 35% de teor em óleo e são tóxicas para o consumo humano e animal, devido a presença de ésteres de forbol. Por este motivo, este óleo é adequado essencialmente para a produção do biodiesel (IAPAR, 2007).

A partir do exposto acima, este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade e o rendimento da reação de produção de biodiesel, a partir de monoésteres etílico (biodiesel) de pinhão manso com dois tipos de catalisadores, ácido fosfórico e ácido sulfúrico.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo a produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso.

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem por objetivo geral estudar a produção de monoéster etílico (biodiesel) a partir de óleo de pinhão manso utilizando-se diferentes catalisadores e quimiometria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a produção do biodiesel os objetivos específicos são:

- Extração do óleo de pinhão manso;
- Caracterizar as propriedades do óleo de pinhão manso por meio de análises físico-químicas;
- Promover a reação de transesterificação utilizando-se planejamento fatorial e análise de superfície de resposta;
- Encontrar as condições que proporcionam os maiores e melhores rendimentos (razão molar óleo/álcool, porcentagem de catalisador, tipo de catalisador);
- Determinar as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido (densidade, umidade e índice de acidez).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP 42, 2009), que pode ser obtido por diferentes processos tais como craqueamento, transesterificação ou pela esterificação (BRITO, 2008).

Entre muitas vantagens, o biodiesel é um combustível biodegradável, apresentando baixa emissão de CO₂, e sendo também compatível com combustível fóssil nos motores à diesel comerciais, não exigindo praticamente nenhuma mudança ou adaptação dos mesmos (KNOTHE et al, 2006).

Por ser uma fonte energética renovável baseada em biomassa, o biodiesel apresenta uma série de benefícios ambientais, como o aproveitamento de resíduos agrícolas e industriais, a redução do volume de material enviado para os aterros sanitários e a redução da poluição atmosférica, em especial nos grandes centros urbanos. Além disso, a produção de biodiesel pode estimular a geração de trabalho e renda, principalmente nas fases de coleta de matéria-prima e de processamento, especialmente em áreas pouco desenvolvidas (HINRICH e KLEINBACH, 2003).

De acordo com Ramos (2003), pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características:

- a) É livre de enxofre e aromáticos;
- b) Tem alto número de cetano (um indicador da qualidade de ignição de um combustível diesel);
- c) Possui teor médio de oxigênio em torno de 11%;
- d) Possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional;
- e) Possui nicho de mercado específico diretamente associado a atividades agrícolas;
- f) Tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial.

Recentemente, a demanda para o biodiesel aumentou ainda mais com as ascensões do preço do petróleo, e ao desenvolvimento de medidas do governo que

promovem e incentivam o uso dos combustíveis biológicos ou outros combustíveis renováveis para o transporte (VICENTE, 2007).

Atualmente a maior parte da energia consumida no mundo ainda provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento para o futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Nesse contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão. Esta possibilidade é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por ser uma fonte renovável de energia (BRITO, 2008).

Comparado ao diesel convencional, o biodiesel reduz em até 78% as emissões de gás carbônico, pois permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO₂ e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor (D'ARCE, 2005). E, em alguns casos, reduz em até 100% as emissões de enxofre. A queima do biodiesel gera 90% menos particulados, aquela cinza que forma a fumaça negra (HINRICH e KLEINBACH, 2003).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com o diesel convencional, em diferentes proporções. As misturas podem receber denominações de acordo com os percentuais de biodiesel adicionados à mistura, como por exemplo, B20 para misturas contendo 20% deste biocombustível (WUST, 2004).

Mesmo com um preço superior, segundo Costa Neto et. al. (2000), se o processo de obtenção deste biocombustível for otimizado, permitindo uma boa recuperação de glicerol (subproduto da reação da transesterificação) e do álcool, seu preço pode se tornar bastante competitivo.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

3.2.1 Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.)

O pinhão manso pertence à família Euphorbiaceae que compreende aproximadamente 8000 espécies, com cerca de 320 gêneros. O gênero *Jatropha*, ao qual o pinhão manso pertence, possui, entre herbáceas e arbustivas, em torno de

160 espécies, das quais muitas produzem óleo. A espécie de *Jatropha* mais estudada é a *J. curcas* L., conhecida por pinhão manso (MUNCH & KIEFER, 1989).

A planta é um arbusto grande o qual pode alcançar uma altura de 3,0 a 5,0 metros, o diâmetro do tronco em torno de 20 cm e possui crescimento rápido (CASTELLANOS, 2006; PINHÃO MANSO, 2007).



Figura 2 - Planta do Pinhão Manso.

Fonte: <http://www.klimanaturali.org/2009/07/pinhao-manso-jatropha-curcas-l.html>.

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), é uma oleaginosa que, ainda não é utilizada na cadeia alimentar humana ou animal, mas é considerada uma matéria-prima potencial para o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A espécie possui algumas características potenciais desejáveis para uso como biodiesel, que a tornam interessante ao programa, tais como: rendimento de grãos e óleo, boa qualidade do óleo para produção de biodiesel, adaptabilidade a diferentes regiões, precocidade e longevidade, alternativa de diversificação, possibilidade de inserção na cadeia produtiva da agricultura familiar, entre outras (DURÃES e LAVIOLA, 2009).

No entanto, existem alguns desafios técnicos e científicos para a inserção do pinhão manso na matriz energética de biocombustíveis no Brasil, que podem ser analisados através de três aspectos. O primeiro aspecto se refere à tecnologia de produção e produtividade da cultura: necessidade de conhecimentos científicos que fundamentem e dêem base genética aos descritores botânicos, melhoramento e sistemas de produção. O segundo aspecto está relacionado com as limitações normativas para o cultivo do pinhão manso: registro de cultivares (RNC) e

exploração comercial. E por último, a qualidade do óleo vegetal e aproveitamento da torta: presença de fatores antinutricionais, alergênicos e tóxicos (como a curcuma e ésteres de forbol) (DURÃES e LAVIOLA, 2009).

Suas desvantagens são: baixa resistência ao frio, má qualidade da madeira, sementes tóxicas, a torta que sobra não pode ser usada para alimentação animal, devido as suas propriedades tóxicas, entre outras (PINHÃO MANSO, 2007).

Suas vantagens são: severo na natureza, pois pode crescer e sobreviver com poucos cuidados em terra marginais (de pouco fertilidade); crescimento rápido e planta de vida longa; planta de fácil propagação; sementes não comestíveis (tóxica), nem levadas por pássaros ou animais; suportou com sucesso as secas em Orissa - Índia (PINHÃO MANSO, 2007). Além destes fatores, pode-se observar que as sementes do pinhão manso contém cerca de 35% de teor em óleo (IAPAR, 2007).

3.2.2 Etanol

Como radical substituinte do glicerol do triglicerídeo constante do óleo de pinhão manso, pode-se utilizar o radical metóxi ou etóxi. Neste trabalho foi utilizado o radical etóxi derivado do etanol anidro, por se de fácil aquisição e não apresentar toxicidade como o metanol.

3.2.3 CATALISADORES

Duas opções (Ácido sulfúrico: H_2SO_4 e Ácido fosfórico: H_3PO_4) foram utilizadas em função de facilidade de aquisição e por formarem sistemas homogêneos com as fases álcool óleo da reação. Em produção industrial, essa opção é muito boa, pois são ácidos são acessíveis de serem adquiridos e os catalisadores terão uma fácil dissolução no álcool.

3.3 COMPOSIÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

Os lipídios podem ser classificados, de maneira genérica como “compostos encontrados nos organismos vivos, geralmente insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos”. A razão desta solubilidade é porque os lipídios e solventes orgânicos são apolares, portanto possuem afinidade. Em contrapartida, a água é polar, portanto não possui afinidade com lipídios. (BOBBIO & BOBBIO, 2003).

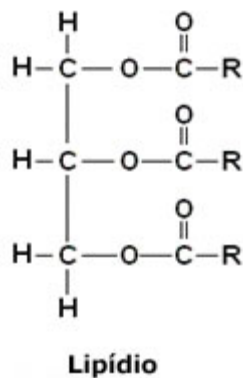


Figura 3 – Estrutura química geral de lipídeos.

Fonte: <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/classificacao-dos-lipidios.htm>

A análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto e/ou seus produtos de transformação. Para a determinação da composição, em termos de ácidos graxos, podem ser utilizados métodos cromatográficos e por ressonância magnética nuclear (COSTA NETO et. al., 2000).

Os ácidos graxos saturados organizam-se em cristais. Outra característica é a atração de Van der Waals forte, e devido a isso, eles possuem ponto de fusão elevado. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado interfere na organização cristalina, causando redução da atração de Van der Waals entre as moléculas. Por esta razão, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos que ácidos graxos saturados (SOLOMONS, 2002).

Um aspecto importante a ser considerado na caracterização de óleos é o índice de saponificação. Por meio deste índice é possível estimar o peso molecular da gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de rendimento de reações (WUST, 2004).

3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conhecida hoje como biodiesel, é comumente obtida pela reação de transesterificação dos triacilglicerídeos com um álcool de cadeia menor (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) (KNOTHE et al., 2006).

O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (DANTAS, 2006).

De acordo com Costa Neto (2000), o excesso de agente transesterificante (álcool primário) faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação. A reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, contendo somente traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação.

Nos casos em que a reação é catalisada por uma base, geralmente a matéria-prima utilizada não deve possuir teor de ácidos graxos livres, pois esses durante o processo podem reagir com o catalisador alcalino formando sabão, que acabam gerando emulsões dificultando assim a separação dos produtos formados (éster/glicerina) (SUAREZ, 2007).

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, diferentes catalisadores, teor do catalisador, velocidade de agitação da mistura, temperatura e pelo tempo de reação (RABELO, 2001).

Estudos de Knothe et al (2006), mostram que o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%, porém, até o nível de 5%, a reação ainda poderá ser realizada com catalisadores alcalinos, mas um excesso adicional de catalisador deverá ser utilizado para compensar a perda para a reação de saponificação.

As reações de transesterificação, utilizando diferentes tipos de alcoóis e, catalisadores ácidos e básicos, têm sido as mais utilizadas na produção de biodiesel (WUST, 2004).

Atualmente, é vantajoso o uso do etanol sobre o uso do metanol, pois esse é obtido de derivados de petróleo. No entanto, o metanol pode ser produzido a partir

da biomassa, então essa suposta vantagem ecológica do etanol pode desaparecer (PARENTE, 2003).

3.4.1 Catalisadores básicos

A alcoólise pode ser conduzida por várias rotas, em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, sendo estes podendo ser classificados como homogêneos ou heterogêneos (KUCEK, 2004).

Catalisadores homogêneos alcalinos são os mais utilizados na transesterificação para a obtenção do biodiesel, pois, a catálise alcalina proporciona processos muito mais rápidos que catalisadores ácidos. Os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH), respectivamente, são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas. Embora, a conversão dos triglicerídeos em ésteres seja mais rápida com o emprego de NaOH, o uso de KOH proporciona benefícios ambientais (KUCEK, 2004).

Já os catalisadores básicos heterogêneos apresentam boas vantagens, pois não são corrosivos, não agredem o meio ambiente, podem ser recuperados, apresentam vantagem econômica e elevada reatividade. Na presença destes, a mistura constitui um sistema bifásico, em que a reação é retardada por causa da resistência de difusão entre as fases, entretanto a reação pode ser acelerada com o aumento da temperatura e agitação. O rendimento também sofre influência quanto à concentração do catalisador, como um aumento do mesmo, afetando o rendimento da reação (LIU et. al., 2008).

3.4.2 Catálise ácida

Quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres, este caminho de produção de biodiesel é utilizado, como é o caso de óleos já utilizados para frituras, sendo o ácido sulfúrico usualmente empregado como catalisador (BRANCO, 2007).

A razão molar da matéria-prima empregada geralmente é de 1:30 em relação ao álcool, estando o limite de temperatura entre 55 a 80 °C e a fração na mistura para reação é de 0,5 a 1,0 % (BRANCO, 2007).

Esta alternativa de produção apresenta-se muito mais lenta que a via alcalina, possuindo uma conversão de aproximadamente 99%, sendo que as dificuldades para separação do glicerol serão as mesmas do processo alcalino (BRANCO, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EXTRAÇÃO DO PINHÃO MANSO

As sementes de pinhão manso foram fornecidas pela empresa Silofértil – Dério Rost & Cia. Ltda., localizada na cidade de Pato Branco, Sudoeste do Estado do Paraná. A extração do óleo foi realizada em uma prensa mecânica, que gentilmente foi cedida pela empresa para a execução desta pesquisa.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DO PINHÃO

Após a extração do óleo de pinhão manso, realizou-se as análises do teor de ácidos graxos livres, umidade e índice de acidez. Essas análises são de suma importância para avaliar qualidade do óleo.

4.3 PREPARAÇÃO DO ALCÓXIDO

Os alcóxidos foram preparados utilizando-se concentrações de 1% e 2% dos catalisadores, ácido fosfórico e sulfúrico. Os volumes de etanol utilizados foram equivalente às proporções molares de 1:9 (61 mL) e 1:18 (121 mL), nos quais foram dissolvidos catalisadores.

Os catalisadores ácidos, (H_3PO_4 e H_2SO_4), foram dissolvidos no álcool sob aquecimento constante. Os óleos de pinhão manso também foram mantidos sob aquecimento e agitação constante.

4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As soluções dos catalisadores foram adicionadas no óleo de pinhão manso. A reação se inicia com a diferença de coloração rápida da amostra e com opacidade do meio reacional.

O meio reacional (óleo de pinhão manso, o álcool e o catalisador) foram acondicionados em temperaturas entre 65-66°C, pois segundo a literatura, o uso de temperaturas mais próximas ao ponto de ebulição do etanol proporciona maior rendimento da reação, sendo que a temperatura não deve exceder 78 °C (ENCINAR, 2002).



Figura 4 – Reação de transesterificação.

Fonte: Própria.

4.5 DECANTAÇÃO

Após o tempo de reação, transferiu-se a mistura para o funil de decantação. As amostras foram decantadas por 24 horas. Este tempo de acondicionamento das amostras no funil de decantação é necessário para que haja completa separação do

biodiesel dos resíduos de glicerina, álcoois remanescente e das soluções ácidas dos catalisadores.



Figura 5 – Decantação do biodiesel.

Fonte: Própria.

4.6 AQUECIMENTO/ SECAGEM DO BIODIESEL

Após a decantação, o biodiesel é retirado do funil de decantação, para efetuar a secagem. A secagem consiste em aquecer o biodiesel a 105 °C de modo que se garanta uma parcial evaporação de água e etanol. Para que ocorra a total evaporação é necessário que se faça a rotoevaporação, pois há interações entre as moléculas de água e biodiesel. A seguir, apresenta-se o fluxograma das etapas operacionais realizadas em laboratório para a produção do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso através da reação de transesterificação. As etapas essenciais que foram utilizadas para produzir o biodiesel foram: a extração do óleo de pinhão manso, o aquecimento prévio do óleo de pinhão manso, adição de catalisador ácido no álcool, mistura de óleo e álcool + catalisador para ocorrer o início da reação de transesterificação, após a reação ocorre formação de éster e glicerina, posteriormente é feita a decantação para que ocorra a separação dos produtos obtidos, onde a fase superior corresponde ao produto principal, o biodiesel. Já na fase inferior, encontram-se glicerina (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que não reagiu, água e alguns traços de ésteres e glicerídeos. Os

ésteres (biodiesel) formados sofrem o processo de aquecimento para secagem e remoção da umidade. E, finalmente, obtêm-se o produto desejado: o biodiesel.

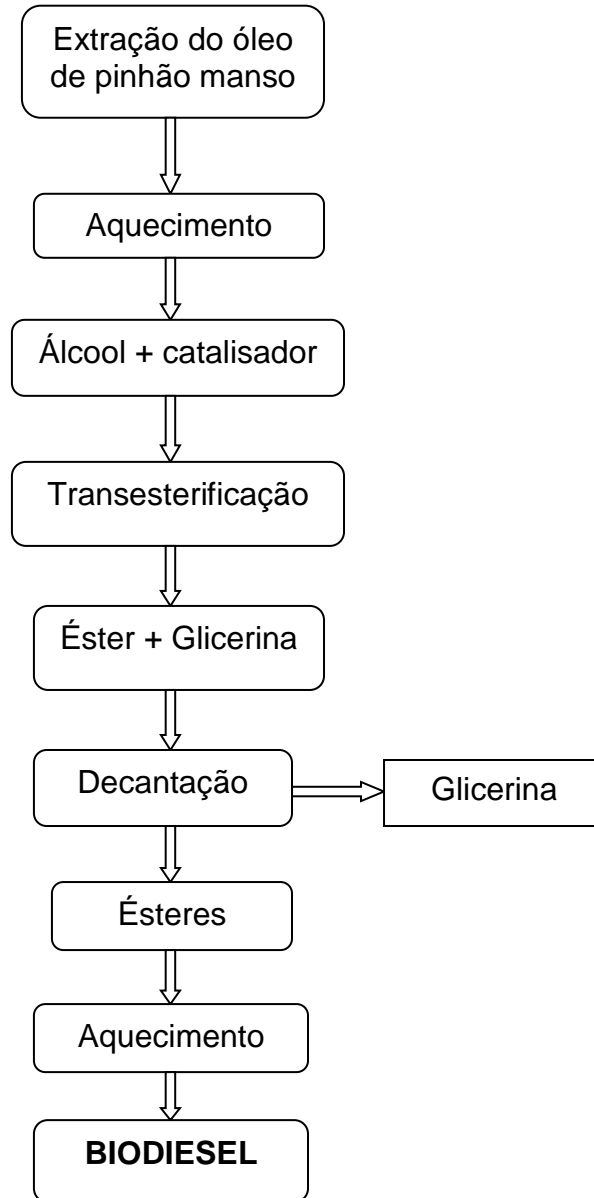


Figura 6 – Fluxograma das etapas das atividades realizadas em laboratório para a produção do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso.

Fonte: Própria.

4.7 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.7.1 Índice de acidez

A análise de acidez define o teor de ácidos graxos contidos na amostra, sendo assim, essa análise é o primeiro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto. Esse parâmetro é definido como o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de 1 g de amostra, o índice de acidez revela o estado de conservação do óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Para a análise do índice de acidez, pesou-se 2g de amostra em um Erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se uma solução de éter de petróleo – álcool etílico (2:1), previamente neutralizado. Em seguida titulou-se a amostra com uma solução de Hidróxido de sódio 0,1N, utilizando como indicador a fenolftaleína a 1%. O cálculo do índice de acidez baseou-se na seguinte equação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times F \times 5,61}{P} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

V= volume gasto na titulação de NaOH 0,1N;

F= fator de correção da solução de NaOH 0,1N;

5,61= equivalente-grama do KOH.

P= massa da amostra em gramas.

4.7.2 Ácidos graxos livres

A determinação de ácidos graxos livres é dada pela porcentagem (em peso) de ácidos graxos livres, em relação a um ácido graxo específico, geralmente o ácido oléico (PM = 282 g) ou outro ácido graxo predominante na amostra (GONÇALVES, 2006). Nesse caso

% de ácidos graxos livres = índice de acidez/1,9858.

O cálculo para a porcentagem de ácidos graxos livres baseou-se no índice de saponificação que é gasto para os ácidos totais, e índice de acidez que é para os ácidos graxos livres. O cálculo utilizado baseou-se na seguinte equação:

$$\% \text{ ácidos graxos livres} = \frac{\text{índice de acidez} \times 100}{\text{índice de saponificação}} \quad \text{Eq. (2)}$$

4.7.3 Umidade e voláteis

O teor de umidade foi determinado baseando-se no princípio da perda de massa pela amostra quando aquecida em condições de teste. Para esta determinação, pesou-se 5 g da amostra em uma cápsula de alumínio previamente seca em estufa e resfriada em dessecador, anotou-se o peso da amostra e o peso da amostra mais o peso da cápsula de alumínio. Levou-se a amostra em estufa a 105°C por 5 horas. Depois de decorrido o tempo retirou-se a amostra e resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente em seguida pesou-se a amostra.

$$\text{Umidade e voláteis} = \frac{(P_i - P_f) \times 100}{P_a} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

P_i = peso inicial da amostra mais o peso da cápsula

P_f = peso final da amostra mais a cápsula.

P_a = peso da amostra em g.

4.7.4 Densidade

A determinação de densidade foi feita através do método do picnômetro. Inicialmente foi pesado o picnômetro pré-calibrado vazio, em seguida determinado a temperatura da amostra, após isso foi pesado o picnômetro juntamente com a amostra. Para o cálculo usou-se a seguinte equação:

$$\text{Densidade (g/mL)} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{volume (mL)}} \quad \text{Eq. (4)}$$

4.7.5 Viscosidade

A viscosidade deve ser determinada com o uso do viscosímetro de 100 mL. A técnica é realizada anotando-se o tempo de escoamento de todo o volume do biodiesel. As análises foram realizadas em duplicatas. Segundo a ANP 310 a viscosidade deve ser analisada a 40°C.

4.7.6 Índice de saponificação do óleo

O índice de saponificação do óleo foi determinado pesando-se em um balão de fundo redondo contendo cerca 2 g de amostra adicionaram-se 20 ml de solução etanólica de KOH a 4%. Este balão foi adaptado ao tubo refrigerante de refluxo; aquecendo até ebulição branda durante 30 minutos. Logo após, resfriou-se a amostra. A esta solução foi adicionou 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se com HCl 0,5 mol L⁻¹. Para o cálculo do índice de saponificação, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Índice de Saponificação (IS)} = \frac{(P - A) \times 28,05}{p} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde,

P= volume (mL) da solução de HCl gasto na titulação do padrão

A= volume (mL) da solução de HCl gasto na titulação da amostra

P= peso da amostra em gramas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos na caracterização físico-química do óleo de pinhão manso e do biodiesel estão apresentados a seguir.

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

A matéria-prima exerce grande influencia nos resultados do produto final, portanto, as características físico-químicas avaliadas do óleo de pinhão manso foram: índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, umidade e índice de saponificação conforme explicitado nos itens 4.7.1, 4.7.2, 4.7.3 e 4.7.6, respectivamente.

Os resultados dos parâmetros do índice de acidez, porcentagem de ácidos graxos livres, umidade e índice de saponificação (Tabela 1) compõem as características do óleo de pinhão manso utilizado para produção de biodiesel deste trabalho.

Tabela 1 – Características físico-químicas do óleo de pinhão manso.

Parâmetros	Amostra
Índice de acidez (mg KOH/g)	20,11
Ácidos Graxos Livres (%)	10,27
Umidade (%)	0,05
Índice de saponificação (mg KOH/g)	196,04

Fonte: PRÓPRIA.

Nota-se que o óleo que usou-se para a produção do biodiesel possui alta porcentagem de ácidos graxos livres e de acidez. Por esta razão fica evidente a dificuldade de uma completa transesterificação quando se utiliza o óleo de pinhão manso.

O óleo apresentou 0,05 % de umidade, valor este adequado, se comparado com as normas de ANP que permite um percentual médio de 0,05 %.

O teor de ácidos graxos livres e umidade são relevantes, pois podem influenciar no sucesso da reação de transesterificação. Segundo Dantas (2006), a umidade promove a desativação do catalisador e a formação de ácidos graxos livres. Os altos valores do índice de acidez e dos teores de ácidos graxos livres influenciam na hidrólise do biodiesel e promovem reações de oxidações indesejáveis neste tipo de combustível.

A alta acidez encontrada no óleo pode ter sido decorrente entre outros fatores como citado por Dantas (2006), das condições de armazenamento do pinhão manso, que permaneceu na empresa fornecedora da matéria-prima durante três anos armazenados a temperatura ambiente. Nestas condições provavelmente pode ter ocorrido à hidrólise dos triglicerídeos do óleo do fruto comprometendo sua qualidade, e elevando a acidez.

Segundo Morretto (1998) a acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos, e por esta razão apresenta-se como uma variável relacionada com a natureza e qualidade do óleo.

Padrões britânicos identificam apenas uma categoria com um teor máximo de AGL de 20%. O valor de mercado desses óleos com altos teores de AGL é de um terço a um quarto dos óleos vegetais refinados. Quando estes óleos são utilizados como matérias-primas para produção de biodiesel são tratados, e é estimado que a economia no custo da matéria-prima pode reduzir de 25 a 40% em relação ao óleo de soja virgem, por exemplo. Quando se emprega a síntese dos ésteres usando catálise ácida, alega-se uma estratégia de maior economicidade ainda.

5.2 CONVERSÃO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

Os experimentos inicialmente eram para serem feitos com catalisadores alcalinos (NaOH e KOH), mas no momento em que adicionava o etanol com o catalisador no óleo ocorria a reação de saponificação, devido a alcalinidade elevada e grande índice de AGL no óleo. Isto ocorre, pois catalisadores alcalinos não são eficientes para a esterificação de AGL, e desta maneira empregou-se uma nova estratégia, na qual utilizou-se como catalisadores, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4), empregados separadamente para a produção de biodiesel.

No projeto foram executados quatro tratamentos para cada catalisador, todos realizados em duplicata, perfazendo um total de 16 experimentos. Os resultados dos rendimentos foram utilizados para se determinar os valores ideais que proporcionariam o melhor rendimento das reações.

- Para calcular o peso médio do óleo, fez-se o seguinte cálculo:
Índice saponif. \rightarrow 196,04 mg – 1g
3 mol de KOH \rightarrow 168000 mg – X **X: 856,97 g**
- Para calcular o volume de álcool utilizado na proporção 1:9:
MM do óleo de pinhão \rightarrow 856,97 g – 100 g de óleo (0,11669 mol)
Massa/volume de álcool utilizados:
1 mol óleo = 9 mol álcool
0,11669 mol óleo = 1,0502 mol álcool \times 46 = 48,31g de R-OH

Densidade de óleos \rightarrow 0,8g – 1 mL

Quantidade R-OH \rightarrow 48,31g – T

T: 60,39 mL de álcool para a reação

- Para calcular o volume de álcool utilizado na proporção 1:18:
- Massa de álcool = 96,62 g e volume = 120,775 mL
- Para calcular a massa de biodiesel que deve ser produzida a cada 100 gramas de óleo, fez-se o cálculo:

Óleo + 3 álcool \rightarrow biodiesel + glicerina

856,97g + 3 \times 46 \rightarrow biodiesel + 92g

Resulta em biodiesel = 903g

Tabela 3 - Matriz de planejamento 2² para experimentos de hidrólise de triglicerídios de óleo de pinhão manso com o catalisador ácido fosfórico, H₃PO₄.

Tratamentos	F1	F2	Razão molar óleo:álcool	[H ₃ PO ₄] %	Rendimento (%)
1	-1	-1	1:9	1	7,8
2	-1	-1	1:9	1	7,9
3	+1	-1	1:18	1	22,6
4	+1	-1	1:18	1	22,7
5	-1	+1	1:9	2	8,3
6	-1	+1	1:9	2	12,3
7	+1	+1	1:18	2	41,6
8	+1	+1	1:18	2	40,7

F1 Fator 1 razão molar óleo:álcool – 1:90 e 1:18

F2 Fator 2 teor de ácido sulfúrico (1 e 2%) ou teor de ácido fosfórico (1 e 2%).

Fonte: PRÓPRIA.

As amostras de biodiesel provenientes dos tratamentos 4 e 6 (Tabela 2) e do tratamento 7 (Tabela 3) foram elegidas como as melhores amostras com melhor rendimento para produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso. Os resultados da caracterização do biodiesel provenientes destes tratamentos neste estudo (Tabela 4) podem ser comparados com alguns parâmetros especificados pela ANP para biodiesel puro.

Tabela 4 – Características físico-químicas do biodiesel regulamentado pela ANP e de amostras produzidas neste estudo.

	Índice de acidez (mg KOH/g)	Umidade (%)	Viscosidade (25 mL)	Densidade (g/mL)
ANP310	0,80	0,050	37,0 seg.	0,85 - 0,89
Tratamento 4	1,9	0,083	42,1 seg.	0,85
Tratamento 6	3,4	0,134	43,3 seg.	0,86
Tratamento 7	2,5	0,106	39,8 seg.	0,85

Fonte: PRÓPRIA.

Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para

fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006).

Pode-se perceber que o valor da acidez das amostras de biodiesel provenientes dos tratamentos (4, 6 e 7) encontra-se um pouco acima do valor exigido pela ANP. A Agência Nacional do Petróleo permite um índice de acidez de 0,80 (mg/KOH/g) porém as amostras produzidas neste estudo apresentaram índice de 1,9 à 3,4 (mg/KOH/g). Como consequência os valores AGL também diminuem ficando em torno de 0,95 até 1,7%, valores estes inferiores se comparados com a matéria-prima de origem (óleo de pinhão manso). Pode-se concluir com este fato, que grande parte de AGL é eliminado durante o processo.

A umidade também se encontra um pouco acima do valor exigido pela ANP, mesmo após a amostra ser submetida ao aquecimento até 110°C por cerca de 2 horas para a eliminação total de água. Acredita-se que a dificuldade de eliminar completamente a água presente nas amostras deve-se ao fato de que a água não deva estar livre no meio reacional.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor.

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C. A norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm²/s, enquanto a norma ASTM D6751 (método analítico D 445) permite um intervalo pouco mais amplo, de 1,9 a 6,0 mm²/s. A RANP 07/08, além dos métodos analíticos já citados, recomenda também o método ABNT NBR

10441. A faixa de viscosidade permitida pela RAP 07/08 é de 3,0 a 6,0 mm²/s (LOBO, 2009).

A viscosidade das amostras de biodiesel foram maiores quando comparadas com a viscosidade regulamentada pela ANP. Isto implica em uma maior resistência ao escoamento destas amostras provenientes de óleo de pinhão manso. O tempo médio para o biodiesel escoar é em torno de 37 segundos, porém nestas amostras o tempo médio de escoamento variou de 39,8 a 43,3s. É interessante ressaltar que estas análises não foram realizadas na temperatura de 40°C, conforme recomendado pela ANP.

A densidade permaneceu constante para todas as amostras. O parâmetro da ANP sugere que a densidade deve ser entre 0,85g/mL e 0,89g/mL, portanto, as amostras de biodiesel produzidos a partir de óleo de pinhão mando apresentam-se dentro das normas.

5.3 OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS ATRAVÉS DA CONVERSÃO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄).

O conjunto de dados do rendimento do óleo de pinhão manso em biodiesel foi submetido ao teste *t* para testar a significância dos fatores (Tabela 5) e à análise de variância (ANOVA) (Tabela 6).

Tabela 5- Análise de efeito estimado para rendimento do biodiesel utilizando-se ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador.

Fator	Coefficiente de regressão	Erro-padrão	t(4)	p	-95% Intervalo de confiança	+95% Intervalo de confiança	Coefficiente de regressão	Erro-padrão	-95% Intervalo de confiança	+95% Intervalo de confiança
Interseção	25,862	1,983	13,039	0,000200	20,356	31,369	25,862	1,983	20,356	31,369
F1	25,675	3,967	6,472	0,002936	14,661	36,689	12,838	1,983	7,331	18,334
F2	1,925	3,967	0,485	0,652861	-9,089	12,939	0,9625	1,983	-4,544	6,469
F1 por F2	-10,925	3,967	-2,754	0,051159	-21,939	0,08865	-5,463	1,983	-10,969	0,0443

Fonte: PRÓPRIA.

Tabela 6- Análise de coeficientes de regressão para rendimento do biodiesel utilizando-se ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador.

Fator	Coefficiente de regressão	Erro-padrão	t(4)	p	-95% Intervalo de confiança	+95% Intervalo de confiança
Interseção	25,862	1,983	13,039	0,000200	20,356	31,369
F1	12,838	1,983	6,472	0,002936	7,331	18,334
F2	0,9625	1,983	0,485	0,652861	-4,544	6,469
F1 por F2	-5,463	1,983	-2,754	0,051159	-10,969	0,0443

Fonte: PRÓPRIA.

O conjunto de dados também foi submetido e analisado por regressão linear múltipla e os modelos matemáticos que representam o rendimento do biodiesel utilizando-se ácido sulfúrico foram expressos pela equação 6, levando-se em consideração somente os termos significativos:

$$R(\%) = 25,86 + 12,84 [\text{razão molar óleo:álcool}] \quad \text{Eq. 6}$$

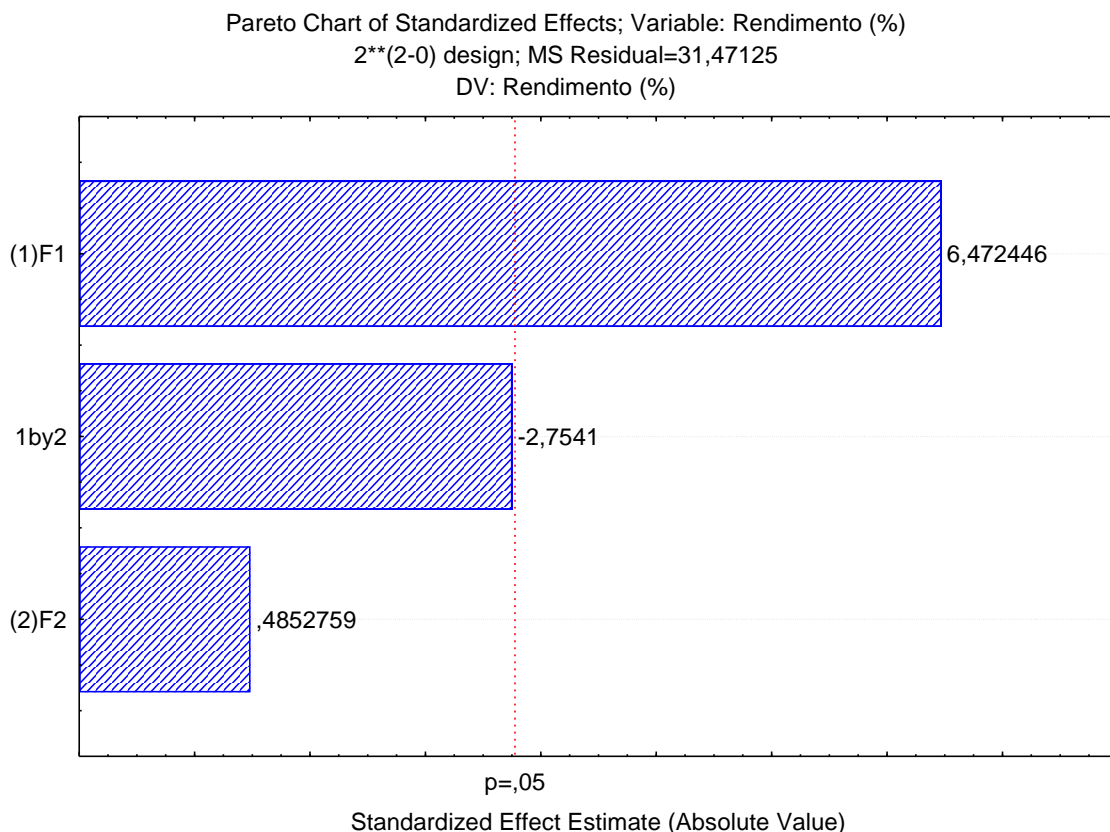


Figura 7- Gráfico de Pareto representando os efeitos do rendimento de biodiesel na utilização da razão molar óleo:álcool (F1) e teor de ácido H₂SO₄ (F2).

Fonte: Própria.

Os resultados obtidos foram tratados e os resultados estão apresentados na forma de gráfico de Pareto (Figura 7). A partir do gráfico de Pareto foi possível observar que a variável F1 (razão molar óleo: álcool) apresentou efeito significativo sobre o rendimento do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso. Em contrapartida a variável F2 (% de ácido sulfúrico) não foi significativa, o que também ocorre com a interação entre F1(razão molar óleo: álcool) e F2 (% de ácido sulfúrico). Isto denota que a concentração de ácido sulfúrico (1 ou 2%) não irá influenciar no rendimento. Pode-se dizer que 1% de catalisador (ácido sulfúrico) é a melhor opção para a produção de biodiesel.

Ao analisar o gráfico de representação geométrica verifica-se que partindo de níveis inferiores para níveis superiores de razão molar (óleo: álcool), os valores da variável dependente (rendimento %) aumenta. Isto confirma que este fator possui efeito positivo sobre o rendimento da reação. Já o fator concentração de ácido sulfúrico não foi significativo e portanto, esta analogia não pode ser feita da mesma maneira.

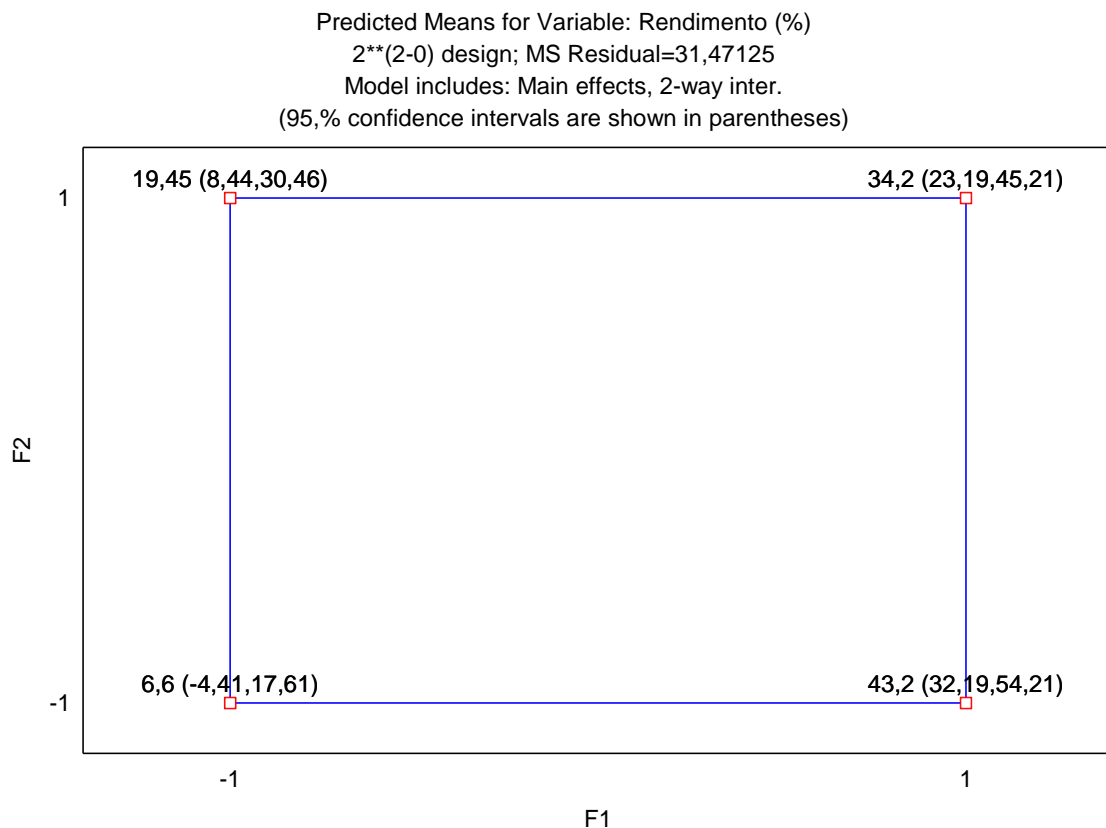


Figura 8. Gráfico de representação geométrica em função dos efeitos de rendimento na produção de biodiesel utilizando razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido sulfúrico H_2SO_4 (F2).

Fonte: Própria.

Ao analisar o gráfico de representação geométrica verifica-se que quanto maior os níveis do fator F1 (razão molar óleo: álcool), maior será o rendimento, ou seja, esse fator apresenta um efeito positivo. Em contrapartida, ao analisar o fator F2 (teor de H_2SO_4) verifica-se que quanto maior o nível não ocorre um rendimento maior, assim sendo, o fator F2 não apresenta um efeito positivo. Desta forma, definimos que quando se usa ácido sulfúrico como catalisador na reação de transesterificação do biodiesel, nas mesmas condições reacionais, um fator que apresenta efeito positivo será razão molar óleo: álcool, já a porcentagem de catalisador (H_2SO_4) usado não será de grande contribuição para um melhor rendimento.

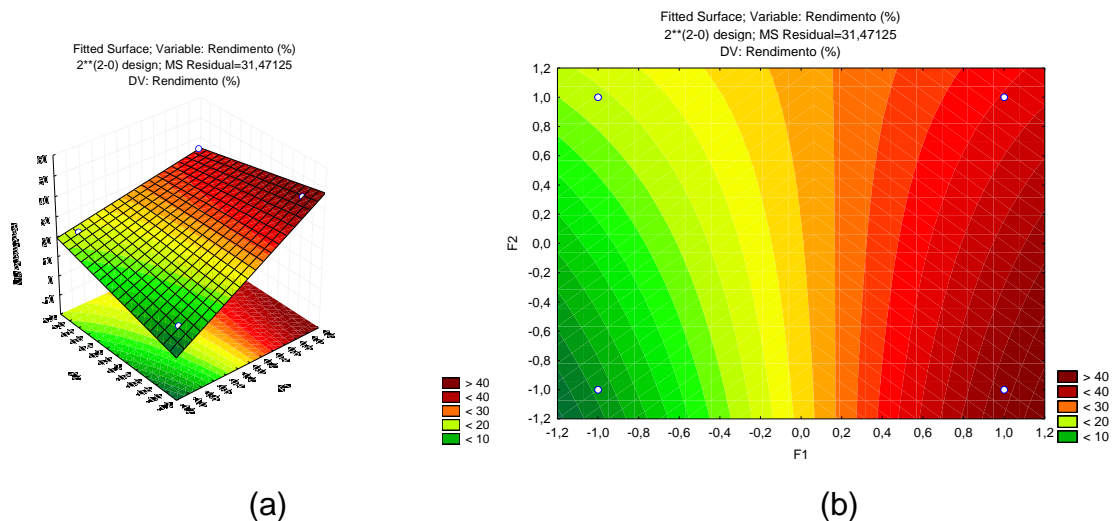


Figura 9 - Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) em função dos efeitos do rendimento na produção de biodiesel utilizando razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido H_2SO_4 (F2).

Fonte: Própria.

Os modelos experimentais e resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2, sendo as corridas de 1 a 8 pertencentes ao planejamento experimental. As variáveis independentes foram razão molar óleo: álcool e teor de ácido sulfúrico (H_2SO_4), e a variável dependente foi o rendimento. Os gráficos de superfície de resposta e contorno estão apresentados na Figura 9 e mostram os efeitos dos fatores razão molar óleo: álcool e teor de ácido sulfúrico (H_2SO_4), bem como determinam os pontos ótimos para cada variável para a máxima resposta de rendimento obtida.

Nos gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno, pode-se observar que quanto maior a razão molar maior será o rendimento. Entretanto, ao

analisar a concentração de ácido sulfúrico, verifica-se que este não influencia no rendimento, sendo que tanto no gráfico de superfície de resposta quanto no de curvas de contorno, ambos os resultados indicam o mesmo comportamento. Desta forma, definimos com base nos gráficos que as melhores condições para produzir um biodiesel com uma maior taxa de conversão é usando uma razão molar 1:18 e não levar em consideração o teor (1% ou 2%) de ácido sulfúrico, sendo que esse não demonstrou valor significativo na conversão do biodiesel.

Tabela 7- Análise de variância (ANOVA) para os efeitos do rendimento na produção de biodiesel utilizando razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido H₂SO₄ (F2), e os valores de soma dos quadrados, f calculado e nível de significância.

Fatores	SQ	gl	QM	F	p
F1	1318.411	1	1318.41	41.89256	0.002936
F2	7.411	1	7.41	0.23	0.652861
F1 x F2	238.711	1	238.71	7.60	0.051159
Resíduo	125.885	4	31.47		
Total	1690.419	7			

Fonte: PRÓPRIA.

SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; gl: grau de liberdade; F: F calculado; p: nível de significância (α) 5%; F1: razão molar óleo: álcool; F2: teor de ácido H₂SO₄; F1 x F2: interação entre F1 e F2. Os valores em vermelho são estatisticamente significativos. F tabelado: $F_{1; 4; 0,05} = 7,71$. $R^2 = 92,55\%$.

A análise de variância (Tabela 7) para os modelos gerados mostra e confirma que o modelo proposto é significativo, ao nível de 5% de significância. Quanto maior a razão molar óleo: álcool melhor será o modelo. E considerando-se que o teste F calculado foi maior que o F tabelado, e quando o resultado da razão foi maior que 4, o modelo é considerado preditivo. (Razão F calculado/F tabelado: $49,71 / 7,71 = 34,64$).

5.4 OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS ATRAVÉS DO RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO-SE ÁCIDO FOSFÓRICO (H₃PO₄).

Tabela 8- Análise de efeito estimado para rendimento do biodiesel utilizando-se ácido fosfórico (H₃PO₄) como catalisador.

Fatores	Efeitos	Erro-padrão	t(4)	p	Intervalo de confiança -95%	Intervalo de confiança +95%
Interseção	20.487	0.513	39.952	0.000002	19.064	21.911
F1	22.825	1.026	22.256	0.000024	19.977	25.673
F2	10.475	1.026	10.213	0.000518	7.627	13.323
F1 por F2	8.025	1.026	7.825	0.001440	5.177	10.873

Fonte: PRÓPRIA.

Tabela 9- Análise de coeficientes de regressão para o rendimento do biodiesel utilizando-se ácido fosfórico (H₃PO₄) como catalisador.

Fatores	Efeitos	Erro-padrão	t(4)	p	Intervalo de confiança -95%	Intervalo de confiança +95%
Interseção	20.487	0.512805	39.952	0.000002	19.064	21.911
F1	11.412	0.512805	22.256	0.000024	9.988	12.836
F2	5.237	0.512805	10.213	0.000518	3.813	6.661
F1 por F2	4.012	0.512805	7.825	0.001440	2.588	5.436

Fonte: PRÓPRIA.

Os dados obtidos foram analisados por regressão linear múltipla e o modelo matemático que representa o rendimento do biodiesel utilizando-se ácido fosfórico foi expresso pela equação 7, levando-se em consideração somente os termos significativos:

$$R (\%) = 20,48 + 11,41 [\text{razão molar óleo: álcool}] + 5,24 [\text{teor de ácido fosforico}] + 4,01 [\text{razão molar óleo: álcool x teor de ácido fosfórico}] \quad \text{Eq. (7)}$$

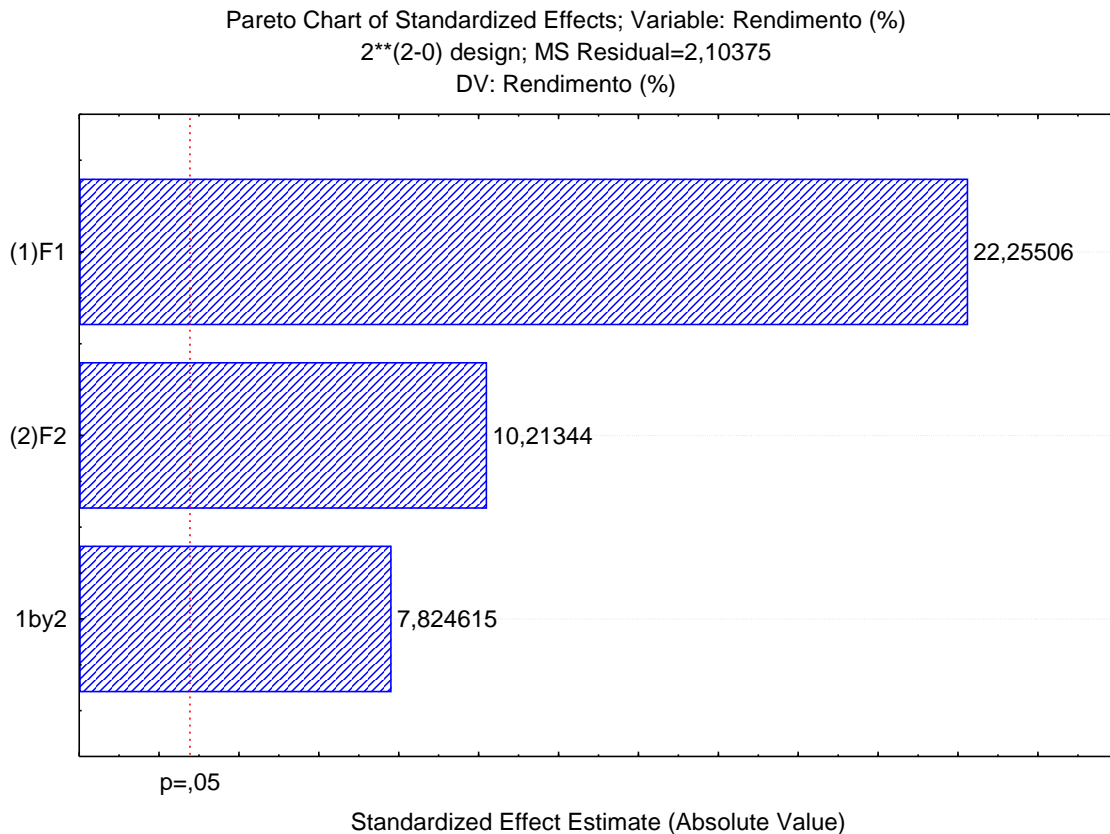


Figura 10- Gráfico de Pareto representando os efeitos do rendimento de biodiesel na utilização da razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido H_3PO_4 (F2).

Fonte: Própria.

O conjunto de dados foi modelado e deu origem ao gráfico de Pareto (Figura 10). A partir do gráfico de Pareto foi possível observar que as variáveis F1(razão molar óleo: álcool) e F2 (% de ácido fosfórico) apresentaram efeito significativo sobre a resposta, rendimento da reação. Observa-se também, que a interação entre F1 (razão molar óleo: álcool) e F2 (% de ácido fosfórico) foi significativa. Dessa forma, isto implica que o aumento do rendimento dentro dos níveis adotados ocorreu de forma diferenciada. Por exemplo, analisando-se o nível inferior (-1) do fator F1 em relação ao nível F2, o incremento para o rendimento foi de 31,21% (7,85% para 10,30%), ao passo que analisando o nível superior (1) do fator F1 o incremento do rendimento passa a ser de 81,68% (22,65% para 41,15%).

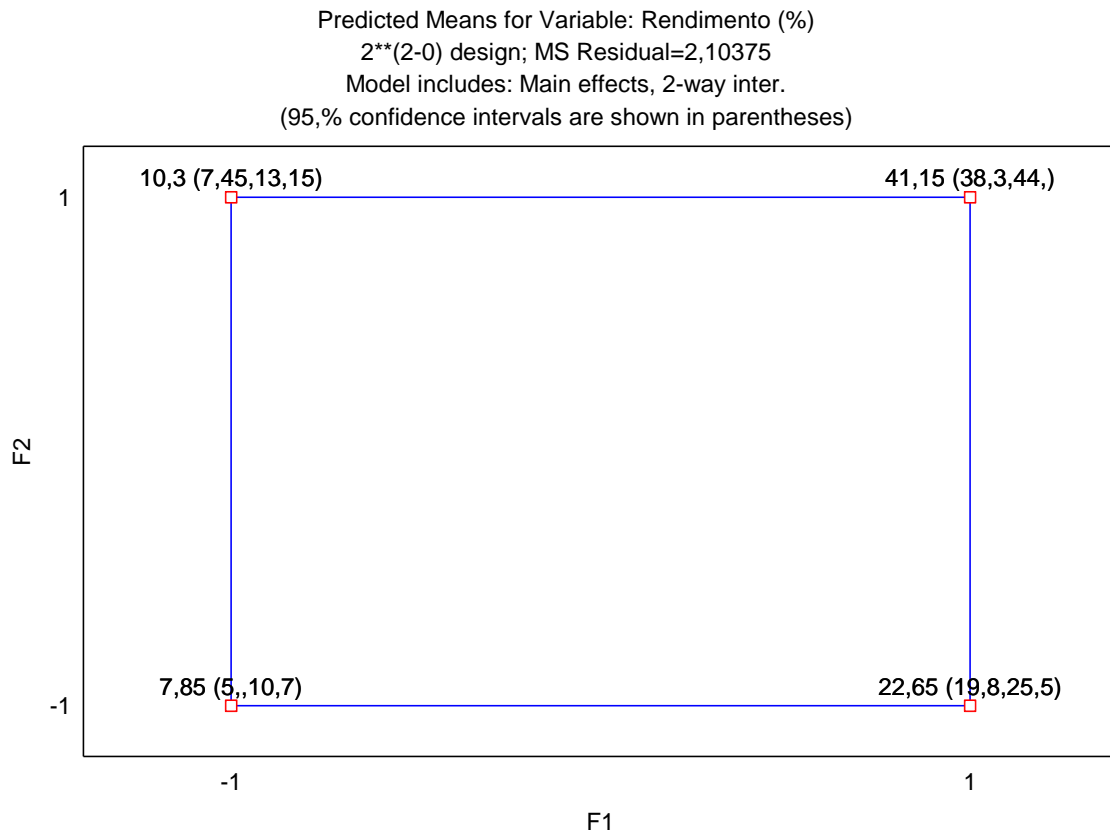


Figura 11. Gráfico de representação geométrica em função dos efeitos do rendimento na produção de biodiesel utilizando razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido H_3PO_4 (F2).

Fonte: Própria.

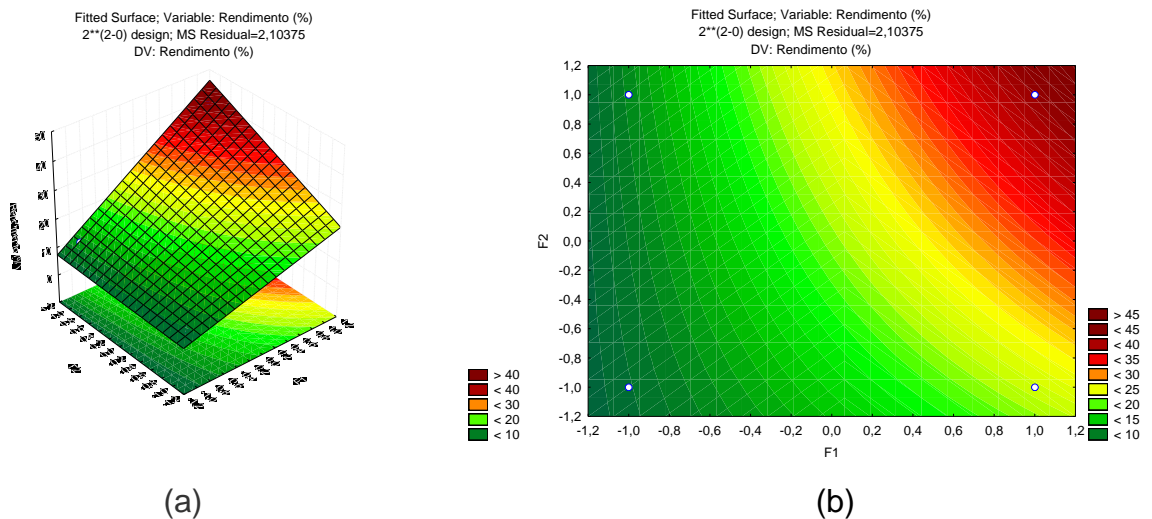


Figura 12. Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) em função dos efeitos do rendimento na produção de biodiesel utilizando razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido H_3PO_4 (F2).

Fonte: Própria.

Os modelos experimentais e resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3, sendo as corridas de 1 a 8 pertencentes ao planejamento experimental. As variáveis independentes foram razão molar óleo: álcool e teor de ácido fosfórico (H_3PO_4), e a variável dependente foi o rendimento. Os gráficos de superfície de resposta e contorno estão apresentados na Figura 12 e mostram os efeitos dos fatores razão molar óleo: álcool e teor de ácido fosfórico (H_3PO_4), bem como determinam os pontos ótimos para cada variável para a máxima resposta de rendimento obtido.

Nos gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno, pode-se observar que quanto maior a razão molar maior será o rendimento. E, ao analisar a concentração de ácido fosfórico, verifica-se que este também influencia no rendimento conversão, isso ocorre porque o ácido fosfórico é um ácido mais fraco do que o ácido sulfúrico e quanto menor o grau de ionização menor será o número de hidrogênio que vai atacar a carbonila, tanto no gráfico de superfície de resposta quanto no de curvas de contorno, ambos os resultados indicam o mesmo comportamento. Desta forma, definimos com base nos gráficos que as melhores condições para produzir um biodiesel com uma maior taxa de rendimento é usando uma razão molar 1:18 e levar em consideração o teor de ácido fosfórico a 2%, sendo que esse demonstrou um valor significativo no rendimento do biodiesel.

Tabela 10- Análise de variância (ANOVA), coeficientes de regressão para os efeitos do rendimento na produção de biodiesel utilizando razão molar óleo: álcool (F1) e teor de ácido H_3PO_4 (F2), e os valores de soma dos quadrados, f calculado e nível de significância.

Fatores	SQ	gl	QM	F	p
F1	1041.961	1	1041.961	495.2897	0.000024
F2	219.451	1	219.451	104.3143	0.000518
F1 x F2	128.801	1	128.801	61.2246	0.001440
Resíduo	8.415	4	2.104		
Total	1398.629	7			

Fonte: PRÓPRIA.

SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; gl: grau de liberdade; F: F calculado; p: nível de significância (α) 5%; F1: razão molar óleo: álcool; F2: teor de ácido H_3PO_4 ; F1 x F2: interação entre F1 e F2. Os valores em vermelho são estatisticamente significativos. F tabelado: $F_{3; 4; 0,05} = 6,59$. $R^2 = 99,39\%$.

A análise de variância (Tabela 10) mostra que o modelo, bem como os fatores F1 e F2 são significativos, ao nível de 5% de significância. Considerando-se o teste F, o modelo foi preditivo, pois os valores de F calculado foram superiores aos do F tabelado e o resultado da razão foi maior que 4. (Razão $F_{\text{calculado}} / F_{\text{tabelado}}$: $220,28/6,59 = 34,64$).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram avaliados os fatores: razão molar óleo extraído e álcool e concentração de ácidos sulfúrico ou fosfórico, conforme o tipo de experimento para a obtenção de ésteres de ácidos graxos a partir do óleo de pinhão manso obtido por transesterificação.

Os procedimentos para a obtenção dos ésteres por meio de reações de catálise ácida com razão molar 1:9 não apresentaram bons resultados. Por meio de 16 experimentos, constatou-se que razão molar, o tipo de catalisador e a concentração do catalisador foram os fatores que mais influenciaram nas reações.

Com base nesses resultados pode-se concluir que as reações de transesterificação utilizando-se óleo de pinhão manso tem maior rendimento quando se utiliza razão molar óleo:álcool 1:18 e como catalisador o ácido sulfúrico na concentração de 1,0% que tem maior desempenho pois o ácido sulfúrico é um ácido forte e um pequeno teor de ácido é suficiente para ionizar o meio e atacar a carbonila.

As matérias-primas, bem como, os reagentes utilizados nas reações de transesterificações podem absorver umidade do meio, dificultando este tipo de reação, ou ainda, gerando biodiesel de baixa qualidade. É interessante sugerir que a reação deve ocorrer em sistema fechado como um mini-reator o que aumentaria as chances de se obter um produto com melhor qualidade.

O biodiesel produzido neste trabalho apresentou boas características físico-químicas, mas com baixo rendimento. Uma sugestão interessante para se aumentar eficiência deste tipo de biodiesel, seria a de aumentar o tempo de reação, pois quando se utiliza um catalisador ácido, a reação de transesterificação apresenta-se muito mais lenta do que a da via alcalina.

A quimiometria aplicada no delineamento experimental e na análise estatística do conjunto de dados foi eficaz para se detectar fatores que podem afetar o rendimento de reações de transesterificações para obtenção de biodieseis a partir de óleo de pinhão manso.

7 REFERÊNCIAS

ANP, **Resolução nº 42 de 24 de novembro de 2004**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2006/julho/ranp%2015%20-%202006.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2006/julho/ranp%2015%20-%202006.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acessado em 20 de março de 2013.

BRANCO, Altherre; COLPANI, Gustavo L.; NASATO, Daniel S. **Biodiesel**, 2007. 18 f. CTC – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. UFSC, Florianópolis, 2007.

BOBBIO, A. P; BOBBIO, O. F. **Introdução à química de alimentos**. 3. Ed. São Paulo: Editora Varela, 2003.

BRITO, Yarandner Costa. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**, 2008. 71 f. Dissertação. Mestrado em Química e Biotecnologia. IQB – UFAL, Alagoas, 2008.

CASTELLANOS, J. **Biodiesel do Óleo de Pinhão-manso**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/blog/2006/11/biodiesel-oleo-pinhao-manso/>>. Acessado em: 05 de fevereiro de 2013.

COSTA NETO, Pedro R. ET AL. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de usado em frituras**. Química Nova, São Paulo, v.23, n 4, p. 531-537, 2000.

DALCHIAVON, F.C.; COSTA, S.M.A.L.; CARVALHO, M. P.; PERSEGUIL, E.O.; MAIA, A. H.; Lucratividade da produção de pinhão manso na região do consórcio intermunicipal da bacia do alto Paraguai- MT. 48º Congresso SOBER (Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural), 2010, **Campo Grande. Tecnologia, Desenvolvimento e Integração Social**. Disponível em:< <http://www.sober.org.br/palestra/15/970.pdf>>. Acesso em 16 de janeiro de 2013.

DALCHIAVON, F.C. **Características agronômicas da cultura do pinhão manso (Jatropha curcas L.) cultivada em lisímetro em seu estágio inicial de desenvolvimento nas condições edafoclimáticas de Tangará da Serra - MT**. 2008. 63 f. TCC (Graduação) – Universidade do Estado de Mato Grosso, Tangará da Serra, 2008.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)**. Dissertação (Mestrado em Química) UFPB, João Pessoa, 2006.

D'ARCE, M. A. B. Regitano. **Matérias-primas oleaginosas e biodiesel**. ESALQ/USP, setor de açúcar e álcool, 2005.

DURÃES, F. O.; LAVIOLA, B.; **Pinhão manso: matéria-prima potencial para produção de biodiesel no Brasil**. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/ADM-1%20Pinhao-manso%20-%20materia-prima%20potencial%20para%20producao%20de%20biodiesel%20no%20Brasil.doc>. Acessado em: 27 de fevereiro de 2013.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A.; **Energy Fuels**. Química Nova, vol. 16, p. 443, 2002.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Relatório de estágio (Licenciatura em Engenharia Química) QUERCUS, 2003.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, S. V.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em geradores de energia**. Química Nova, vol. 28, No. 1, p 19-23, 2005.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R.; **Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea**. Quim. Nova, Vol. 33, No. 9, 1859-1862, 2010.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.; **Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, São Paulo, 2007.

GONÇALVES, L.G.; OSAWA, C.C.; RAGAZZI, S.; **Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis**. Química Nova, vol.29, nº3, 2006.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**. [Tradução técnica VICHI, F.M.; MELLO, L.F.] – São Paulo: pioneira Thomson Learning, 2003.

IAPAR. **Biodiesel: A Energia que Cresce no Campo**. Folheto Iapar- Tiragem 20.000 exemplares, janeiro de 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físicos e químicos para a análise de alimentos**. 3ª edição, São Paulo, v.1, 1985.

KLEIJNEN, J.P.C.; STANDRIDGE, C.R. **Experimental design and regression analysis in simulation: An FMS case study**. European Journal of Operational Research, v. 33, n. 3, p. 257-261, 1988.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. Tradução. RAMOS. L.P. São Paulo, Editora Egard Blucher, 2006.

KUCEK, T. K. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004. Dissertação. 102f. Mestrado em Química Orgânica. CPGQUIM, UFPR-Curitiba, 2004.

LIU, X. et al. **Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst**. Fuel. V 87, p. 216-221, 2008.

LOBO, Ivon P.; FERREIRA, Sérgio L. C.; CRUZ, Rosenira S, da; **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Salvador, Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

LUCENA, T. K. **O Biodiesel na matriz energética brasileira**. Monografia (Graduação em Economia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro Instituto de Economia, Rio de Janeiro, 2004.

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

MUNCH, E.; KIEFER, J.F. Purging nut (*Jatropha curcas* L.) multiple use plant as a source of fuel in the future? **Schriftenreihe der Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit**, Stuttgart, v. 209, n.1, p 32, 1989.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. TECBIO, Fortaleza, 2003.

PINHÃO MANSO. **Tudo sobre pinhão manso**. 2007. Disponível em:
<<http://www.pinhaomanso.com.br/tudo-sobre-pinhao-manso-jatropha-curcas.html>>. Acesso em: 16 de fevereiro de 2013.

RABELO, I. D.; **Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, CEFET-PR, Dissertação de Mestrado, Curitiba, 2001.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. **Biodiesel**. Biotecnologia ciência e desenvolvimento. No. 31, 2003.

SOLDI, R.F. et al. **Alcoólise de óleos vegetais e gordura animal utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000300021. Acessado em: 21 de março de 2013.

SOLOMONS, T. W.; **Química Orgânica II**. 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SUAREZ, P.A.Z, MENEGHETTI, S.M. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catalise na oleoquímica**. Química Nova, V. 30, n 3, p. 667-676, 2007.

TEIXEIRA, M. C., TAOUIL, D. S. G.; **Biodiesel: uma alternativa verde e limpa**. Campos dos Goytacazes/RJ, v. 12, n. 3, p. 17- 40, set./dez. 2010.

VEDANA, U. **O futuro do Pinhão Manso (*Jatropha curcas*)**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/blog/2006/10/o-futuro-do-pinhao-manso-jatropha-curcas/>>. Acesso em: 16 janeiro de 2013.

VICENTE, G. MARTYNEZ, M. ARACIL, J. **Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield**. Bioresource Technology, V 98, n. 9, p. 1724-1733, July, 2007.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), FURB, 2004.