



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

DYEGO AMARAL SILVEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE
PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E ETANOL EM REATOR
SUPERCRÍTICO**

**FLORIANÓPOLIS
2012**

DYEGO AMARAL SILVEIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE
PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E ETANOL EM REATOR
SUPERCRÍTICO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Santa
Catarina, como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química, Área de
Concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos e
Biotecnológicos.

Orientador: Dr. Ariovaldo Bolzan
Co-orientadora: Dr^a. Gláucia Eliza
Gama Vieira

FLORIANÓPOLIS – SC
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silveira, Dyego Amaral

Produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansô (Jatropha curcas L.) e etanol em reator supercrítico [dissertação] / Dyego Amaral Silveira ; orientador, Ariovaldo Bolzan ; co-orientadora, Glaucia Eliza Gama Vieira. - Florianópolis, SC, 2012.

237 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Pinhão-mansô. 3. Etanol. 4. Reator Supercrítico. 5. Biodiesel. I. Bolzan, Ariovaldo. II. Vieira, Glaucia Eliza Gama. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE
PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E ETANOL EM REATOR
SUPERCRÍTICO**

Por

DYEGO AMARAL SILVEIRA

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Glauca Eliza Gama Vieira
Coorientadora

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca examinadora:

Dr.^a. Débora de Oliveira

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis, 13 de agosto de 2012

*Em memória do meu querido avô Gentil Ferreira do Amaral (vô
Gentil).*

*Dedico a toda família Amaral e a toda família Silveira. Principalmente
aos meus pais, Osmar Furtado e Maria de Nazaré Amaral e aos meus
irmãos, Darik Warik e Andréia.*

*...e também aos meus irmãos de consideração Bruno Camargo,
Frederico Santiago e Roger Patrick.*

...e porque não, a mim mesmo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por me ajudar nos momentos mais difíceis da minha vida e por me dar a oportunidade de viver.

Ao professor Dr. Arioaldo Bolzan pela orientação, pelo respeito e por ter acreditado no meu trabalho e esforço. Meu muito obrigado!

À professora doutora Gláucia Eliza Gama Vieira, pela amizade e orientação. Mais uma vez meu muito obrigado!

À banca, em nome dos professores doutores Ricardo Antônio Francisco Machado, Nivaldo Cabral Kuhnen e Débora de Oliveira.

À minha mãezona, pelo amor, afeto, paciência, ensinamentos, por ter acreditado em mim, se não fosse pelo seu amor não estaria onde estou.

Ao meu grande pai, pelo amor, pela confiança e por sempre acreditar em mim. Valeu paião!

Ao meu mano Darik Warik, que esteve comigo nesta jornada, me ajudando e aconselhando. Te amo cara!

À minha mana, que mesmo longe, sei que torce por mim. Te amo muito mana!

À minha madrinha Neide pelo apoio e paciência.

Ao meu grande primo Roger Patrick. Valeu primo!

Aos meus primos Frank, Mayko, Ronney, Landsteiner. Valeu Galera!!!

À Heloísa Menuci. Valeu Heloquisa!!!

À toda família Amaral e a toda família Silveira. Por vocês viu!

Aos meus grandes amigos, Bruno Camargo, Flavio Albuquerque, Frederico Santiago, Júlio Bigeli e Luan de Souza, que sempre estiveram comigo em qualquer situação.

À Ana Carolina por sempre acreditar em mim e por estar presente em grandes momentos da minha vida.

As minhas amigas Aline Faria, Janaina Silveira, Larissa Cardoso e Karenn Rodrigues que sempre me ajudaram e apoiaram. Valeu senhoritas!!!

Ao professor doutor Waldesse Piragé de Oliveira Junior pela amizade e conselhos.

Aos meus brothers de Palmas, Diêverson dos Reis, Gabriel Sandre, Guilherme Almeida, Ramon Sousa e Renan Sousa pela força nos momentos de correria.

Às minhas sisters de Palmas, Amanda Armudi, Bruna Hoff, Fernanda Gomes, Ana Paula e Ana Carolina Barcelos e Isabela Sodrê. Valeu meninas!!!

À Bárbara Mugnaini por ter me ajudado e aconselhado nos momentos difíceis.

À Carolini Rebelo pela ajuda e companhia nas aulas.

Às minhas grandes amigas de Florianópolis Adriana Degrossoli, Darlene Pena, Letícia Portella e Simone Senna. Galera... Valeu demais!!!

Aos meus brothers de Florianópolis Filipe Carvalho, Rafael Vieira e Gustavo Neves... Caramba irmãos... Valeu demais viu!

Ao meu grande colega de classe e irmão de consideração o doutorando Claiton Brusamarello. Valeu meu amigo!!!

Ao meu irmão Marquim pelas idas e vidas, estudos e mais estudos. Valeu irmão!!!

Ao Felipe (Felipão) pelas horas e mais horas de estudo também. Valeu pela força!!!

À equipe do laboratório LEDBIO/UFT, Aderlânio, Aymara, Carol, Evandro, Gezer, Leandra, Lígia, Ricardo, Radson, Murillo, Wesley, Fernanda, Iara, Liliane, Luana, Gerso, Reginaldo e Carlos, que sempre me ajudaram ao longo dessa jornada.

À equipe do laboratório LCP/UFSC, Gabriel Mariano, Márcio Casagrande (Marcim), Rafael Dias, Joana Canozzi, Monique Del Rei de Sousa, Munique Manfroi, Nilva Uliana, Alexsandra Valério e Michele Barretto.

Ao pessoal da PROPESQ/UFT, Melissa, Teddy, Ana Lídia, Jonathan, Joselma, Wanessa, professora Valéria Momenté e ao professor Márcio Antônio.

Ao pessoal da Jorima/UFT, João, Gilberto, Isaias, Lúcia e todos aqueles que estiveram ao longo desse tempo comigo.

Ao professor doutor Tarso da Costa Alvim e à Soraya pela compreensão e amizade.

Aos professores Dr. Joênes Mucci Peluzio e Dr. Emerson Adriano Guarda pela ajuda.

Ao professor Dr. Carlos Riehl e a Priscila Maia pela ajuda com as análises cromatográficas.

Aos colegas Danylo Bezerra e Fernando Ribeiro e a empresa Biotins Energia pela generosidade de ter cedido as sementes de pinhão manso.

Aos meus amigos do RH da UFT Rejane e Dimas pela ajuda e empenho sempre.

Aos professores Dr. Ayres Morgado, Dr. Hugo Soares, Dr. Humberto José, Dr. Humberto Riella, Dr^a. Regina Moreira pelos ensinamentos ao longo do curso. Meu muito obrigado!

Ao Edevilson e a Geovana por sempre me ajudarem na secretaria da Pós-Graduação em Engenharia Química.

Ao professor Dr. Leonel pela colaboração.

A todos os amigos da UFSC por compartilharem comigo um pouco de sua sabedoria.

A todos os amigos da UFT que acreditaram e me incentivaram.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de realização do curso.

Enfim, a todos que me ajudaram e apoiaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

“O fato de que óleos vegetais possam ser utilizados com facilidade parece ser insignificante para os dias de hoje, mas estes óleos podem talvez se tornar importantes no futuro, da mesma forma como são importantes hoje os óleos minerais e os produtos do alcatrão. Alguns anos atrás, os últimos não estavam muito mais desenvolvidos do que os óleos vegetais nos dias de hoje e, mesmo assim, atingiram a importância que lhes é hoje conferida. Ninguém pode prever a importância que estes óleos terão para o desenvolvimento das colônias. De qualquer forma, eles permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do Sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem exauridos”.

(Rudolf Diesel)

“As únicas reações simples são as únicas que necessitam de mais estudos”.

(John B. Russell)

RESUMO

SILVEIRA, Dyego Amaral. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E ETANOL EM REATOR SUPERCRÍTICO.** 2012, 237p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

O pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta de crescimento rápido e tem sido sugerida para a produção de biocombustível, principalmente por suas sementes possuírem alto conteúdo de óleo (32 % a 52 %). Devido à oscilação no preço do petróleo e a grande preocupação com o meio ambiente, muito se tem investido em combustíveis alternativos como o biodiesel. A rota mais utilizada para sua produção é a transesterificação catalítica alcalina homogênea, porém, possui um alto custo e alto tempo reacional. Uma alternativa é a transesterificação não-catalítica, que permite altas conversões e a redução do tempo de reação. Então, o presente trabalho teve por objetivo produzir biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico, bem como realizar a caracterização da biomassa empregada e do produto obtido. Os experimentos foram desenvolvidos no LCP/UFSC e no LEDBIO/UFT. Foram realizadas análises físico-químicas das sementes (teor de umidade, teor de cinzas e acidez) e a extração do óleo para seis diferentes granulometrias em soxhlet com hexano. O óleo foi analisado quanto suas características físicas (densidade e viscosidade cinemática) e químicas (índice de acidez, índice de saponificação e teor de ácidos graxos). Para a produção de biodiesel no reator supercrítico foi adotado o planejamento fatorial 2^3 com ponto central, sendo empregadas três faixas de temperatura (245 °C, 255 °C e 265 °C), três relações molares óleo/álcool (1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30) e três granulometrias de sementes (inteiras, cortadas ao meio e trituradas), sendo que ao final o efeito de cada variável e de suas interações foram calculados. Os rendimentos em extração do óleo das sementes de pinhão-manso e da produção de biodiesel foram calculados, e as amostras obtidas no processo analisadas por GC/MS. As sementes apresentaram em média 5,28 % de umidade, 3,16 % de cinzas, 5,66 % de acidez e entre 6,53 % a 53,63 % de óleo para as diferentes granulometrias utilizando extrator soxhlet com hexano. O óleo apresentou em média: densidade de 0,9173 g/cm³ a 25 °C, viscosidade cinemática de 20,03 mm²/s a 40 °C, índice de acidez de 11,8 mg KOH/g,

índice de saponificação de 188,22 mg KOH/g e era constituído principalmente por ácidos graxos insaturados (79,5 %), em sua maioria por ácidos graxos olêico (39,7 %) e linolêico (38,7 %). No reator supercrítico, o rendimento em óleo variou de 48,20 % a 108,17 % quando comparado com a extração utilizando soxhlet, e o rendimento em biodiesel variou entre 29,44 % a 63,00 %. Pela acidez apresentada as sementes possivelmente sofreram deterioração no período de armazenamento, sendo que óleo apresentou características físicas e químicas e de conteúdo de óleo semelhantes da literatura. Com o uso do reator supercrítico conseguiu-se extrair uma quantidade maior de óleo, porém, os rendimentos em biodiesel foram intermediários, possivelmente em função do tempo de residência e os modos de operação. Através da caracterização química das amostras verificou-se que em média os ésteres corresponderam a 64,73 % dos compostos presentes, sendo identificados também glicerídeos, ácidos graxos, fenóis e cetonas.

Palavras-chave: biodiesel. pinhão-manso. etanol. reator supercrítico.

ABSTRACT

SILVEIRA, Dyego Amaral. **PRODUCTION OF BIODIESEL FROM JATROPHA SEEDS (*Jatropha curcas* L.) AND ETHANOL IN SUPERCRITICAL REACTOR**. 2012, 237p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC.

The jatropha (*Jatropha curcas* L.) is a plant of rapid growth and has been suggested for biofuel production, mainly for its seeds have high oil content (32% to 52%). Due to the fluctuation in oil prices and great concern for the environment, much has been invested in alternative fuels like biodiesel. The route most commonly used for its production is transesterification homogeneous alkaline catalyst, however, it is high cost and high reaction time. An alternative is the non-catalytic transesterification, which allows high conversions and reduced reaction time. The present work aimed to produce biodiesel from *Jatropha* seeds and ethanol in supercritical reactor, as well as perform the characterization of biomass used and product. The experiments were carried out in LCP/UFSC and LEDBIO/UFT. Analysis physicochemical were performed for the properties of seeds (moisture content, ash content and acidity) and the extraction of oil for six different particle sizes with hexane. The oil was analyzed for its physical properties (density, kinematic viscosity) and chemical properties (acid value, saponification value, fatty acid content). For the production of biodiesel in the reactor supercritical was adopted factorial design 2^3 with center point, and employed three temperature ranges (245 °C, 255 °C and 265 °C), three molar ratios oil/ethanol (1 : 10, 1 : 20 and 1 : 30) and three seed sizes (whole seed, seed in half and seed crushed) and the effect of each variable and their interactions were calculated. The yields of extraction of oil from the seeds of *jatropha* and biodiesel production were calculated, and the samples obtained in the process analyzed by GC/MS. The seeds had on average 5.28% moisture content, 3.16% ash content, 5.66% acidity and oil content of 6.53% to 53.63% for the different particle sizes using soxhlet extractor with hexane. The *Jatropha* oil had on average density 0.9173 (g/cm³ at 25 °C), kinematic viscosity 20.03 (mm²/s at 40 °C), acid value 11.8 (mg KOH/g) and saponification value 188.22 (mg KOH/g), and was consisted mostly of unsaturated fatty acids (79.5%), mainly oleic acid (39.7%) and linoleic acid (38.7%). In the supercritical reactor, the yield of oil extraction ranged from

48.20% to 108.17% when compared with extraction using hexane, and the biodiesel yield ranged from 29.44% to 63.00%. The seeds probably suffered deterioration in the storage period because it had a high acidity, the oil has physical and chemical characteristics and oil content similar to that found in other studies. With the use of supercritical reactor it was possible to extract a greater amount of oil, however, the yields were intermediate biodiesel, possibly as a function of residence time and modes of operation. Through the chemical characterization of the samples was found that on average the esters corresponding to 64.73% of the compounds present, and also identified glycerides, fatty acids, phenols and ketones.

Keywords: biodiesel. *Jatropha*. ethanol. supercritical reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	- Pinhão-manso. Fonte: Pereira, 2009.....	43
Figura 3.2	- Folhas de pinhão-manso. Fonte: Pinhão Manso, 2006.....	45
Figura 3.3	- Frutos do pinhão-manso em diferentes estádios de maturidade. Fonte: Pinhão Manso, 2006.....	46
Figura 3.4	- Semente do pinhão manso (a) Semente descascada – (Amêndoa), (b) Semente com casca. Fonte: Melo <i>et al.</i> , 2006.....	47
Figura 3.5	- Moléculas de Triglicerídeo – (a) Triglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triglicerídeo composto exclusivamente por ácidos graxos saturados. Fonte: Wust, 2004.....	48
Figura 3.6	- Potencialidades agrícolas no Brasil e informações de oleaginosas por região. Fonte: Ministério das Minas e Energia (2004) citado por Caixeta (2009).....	58
Figura 3.7	- Acúmulo de carbono no motor entupimento do bico injetor provocado pelo uso de óleos vegetais não reagidos em motores de combustão interna. Fonte: Innocentini (2007) citado por Santos (2009).....	61
Figura 3.8	- Etapas da reação de transesterificação. Fonte: Alves, 2010.....	63
Figura 3.9	- Reação de transesterificação. Fonte: Alves, 2010.....	63
Figura 3.10	- Separação da glicerina e do biodiesel. Fonte: Albuquerque, 2006.....	64
Figura 3.11	- Potenciais rotas tecnológicas para a transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Santos, 2009.....	65
Figura 3.12	- Esquema da reação de hidrólise de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos. Fonte: Santos (2009) com modificações.....	67
Figura 3.13	- Sistema experimental tradicional da extração com fluído supercrítico onde: A – Cilindro de CO ₂ (fluído supercrítico), B – Bomba de alta pressão, C – Banho de aquecimento, D – Extrator, E – Válvula micrométrica, F –	

	Rafinado, G – Rotâmetro. Fonte: Pereira, 2009...	72
Figura 3.14	- Diagrama de fases (vapor/sólido/líquido/fluído supercrítico). Fonte: Adaptado de Dambiski, 2007.....	74
Figura 3.15	- Rendimento em ésteres metílicos (%) em função do teor de umidade (%) em três diferentes processos de transesterificação. Legenda: (○) metanol supercrítico; (■) catálise alcalina; (▲) catálise ácida. Adaptado de Kusdiana e Saka, 2004.....	78
Figura 3.16	- Rendimento em ésteres metílicos (%) em função do teor de ácidos graxos livres (%) em três diferentes processos de transesterificação. Legenda: (○) metanol supercrítico; (■) catálise alcalina; (▲) catálise ácida. Adaptado de Kusdiana e Saka, 2004.....	79
Figura 4.1	- Localização do município de Caseara onde se encontra a plantação de pinhão-manso.....	83
Figura 4.2	- Peneiras sobre o agitador eletromagnético (Ledbio/UFT, 2011).....	85
Figura 4.3	- Unidade experimental empregada para produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-manso e etanol supercrítico (LCP/UFSC, 2011)..	98
Figura 5.1	- Teor de umidade (%) da amostra de sementes de pinhão-manso nas diferentes granulometrias.....	103
Figura 5.2	- Teor de cinzas (%) da amostra de sementes de pinhão-manso nas diferentes granulometrias.....	105
Figura 5.3	- Acidez (%) das amostras de semente de pinhão-manso.....	106
Figura 5.4	- Densidade a 25 °C (g/cm ³) das amostras de óleo extraídas das sementes de pinhão-manso.....	111
Figura 5.5	- Densidade relativa 25/25 °C das amostras de óleo extraídas das sementes de pinhão-manso.....	112
Figura 5.6	- Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s) das amostras de óleo extraídas das sementes de pinhão-manso.....	114
Figura 5.7	- Índice de acidez (mg KOH/g) das amostras de óleo de pinhão-manso.....	115
Figura 5.8	- Índice de saponificação (mg KOH/g) das amostras de óleo de pinhão-manso.....	117

Figura 5.9	- Efeitos estimados, em porcentagem, das variáveis e suas interações sobre o rendimento em extração de óleo.....	126
Figura 5.10	- Gráfico do efeito da granulometria sobre o rendimento em extração de óleo.....	127
Figura 5.11	- Gráfico do efeito da temperatura sobre o rendimento em extração de óleo.....	128
Figura 5.12	- Gráfico do efeito da relação molar sobre o rendimento em extração de óleo.....	129
Figura 5.13	- Gráfico bidimensional do rendimento em óleo contra a interação entre relação molar e a granulometria.....	130
Figura 5.14	- Gráfico bidimensional do rendimento em óleo contra a interação entre temperatura e a granulometria.....	131
Figura 5.15	- Gráfico bidimensional do rendimento em óleo contra a interação entre temperatura e a relação molar.....	132
Figura 5.16	- Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo para a interação entre a relação molar e a granulometria nas temperaturas de 245 °C, 255 °C e 265 °C.....	136
Figura 5.17	- Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo e para a interação entre a temperatura e a granulometria nas relações molares de 1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30.....	137
Figura 5.18	- Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo e para a interação entre a temperatura e a relação molar, para sementes inteiras (entre 1,5 a 2 cm de comprimento), sementes cortadas ao meio (partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas (partículas maiores que 355 µm e menores que 1,70 mm).....	138
Figura 5.19	- Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo e para a interação entre a temperatura, a relação molar e a granulometria....	139
Figura 5.20	- Efeitos estimados, em porcentagem, das variáveis e suas interações sobre o rendimento em produção de biodiesel.....	141

Figura 5.21	- Gráfico do efeito da granulometria sobre o rendimento em produção de biodiesel.....	142
Figura 5.22	- Gráfico do efeito da temperatura sobre o rendimento em produção de biodiesel.....	143
Figura 5.23	- Gráfico do efeito da relação molar sobre o rendimento em produção de biodiesel.....	144
Figura 5.24	- Gráfico bidimensional do rendimento em biodiesel contra a interação entre relação molar e a granulometria.....	145
Figura 5.25	- Gráfico bidimensional do rendimento em biodiesel contra a interação entre temperatura e a granulometria.....	146
Figura 5.26	- Gráfico bidimensional do rendimento em biodiesel contra a interação entre temperatura e a relação molar.....	147
Figura 5.27	- Superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a relação molar e a granulometria nas temperaturas de 245 °C, 255 °C e 265 °C.....	151
Figura 5.28	- Superfície de resposta estimada para o rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a temperatura e a granulometria nas relações molares de 1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30.....	152
Figura 5.29	- Superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a temperatura e a relação molar, para sementes inteiras (entre 1,5 a 2 cm de comprimento), sementes cortadas ao meio (partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas (partículas maiores que 355 µm e menores que 1,70 mm).....	153
Figura 5.30	- Superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a temperatura, a relação molar e a granulometria.....	154
Figura 5.31	- Cromatograma gerado pela análise de <i>GC-MS-EI-Ion trap</i> da amostra obtida no experimento 01.	159
Figura 5.32	- Estruturas moleculares – (a) Glicerina, (b) (Z)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodila, identificados na amostra do experimento 01.....	160

Figura 5.33	- Estruturas moleculares – (a) Glicerina, (b) Esqualeno, identificados na amostra do experimento 02.....	167
Figura 5.34	- Estruturas moleculares – (a) Metilenciclopropanóico, (b) (Z)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra do experimento 03.....	173
Figura 5.35	- Estruturas moleculares – (a) Metilenciclopropanóico, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra do experimento 04.....	180
Figura 5.36	- Estruturas moleculares – (a) 2-Pirrolidinona, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra 05.....	185
Figura 5.37	- Estruturas moleculares – (a) 2-Furano metanol, (b) Hexadecanoato 1-[[[(2-aminoetoxi)hidroxifosfinil]oxi]metil]-1,2-etanodiila, identificados na amostra 06.....	193
Figura 5.38	- Estruturas moleculares – (a) Uretano, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila, identificados na amostra 07.....	198
Figura 5.39	- Estruturas moleculares – (a) Uretano, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecyl)oxy]propila, identificados na amostra 08.....	203
Figura 5.40	- Cromatogramas gerado pela análise de <i>GC-MS-EI-Ion trap</i> das três amostras de biodiesel obtidas no ponto central (experimentos 09, 10 e 11) em sobreposição.....	208
Figura 5.41	- Estruturas moleculares – (a) Uretano, (b) Trilinoleína, identificados nas amostras 09, 10 e 11.....	209

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	- Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais. Fonte: ALVES (2010) com modificações.....	50
Tabela 3.2	- Comparação entre algumas espécies em relação à porcentagem de óleo, produtividade e rendimento. Fonte: Adaptado de ALVES (2010) e SEBRAE (2007).....	52
Tabela 3.3	- Propriedades físicas e de transporte associados a diferentes estados do fluido. Fonte: ROSA (2009).....	75
Tabela 3.4	- Propriedade críticas de alguns solventes. Fonte: Adaptado de WEN (2009).....	76
Tabela 3.5	- Comparação de processos para produção de biodiesel. Fonte: SANTOS (2009).....	81
Tabela 4.1	- Níveis para o planejamento fatorial 2^3 com ponto central – Processo de produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.....	96
Tabela 4.2	- Matriz de planejamento fatorial 2^3 com ponto central para as reações de produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.....	97
Tabela 5.1	- Resumo da análise de variância do teor de óleo em relação ao teor de umidade (úmida e seca) e a seis granulometria de sementes de pinhão-manso da safra 2009/2010.....	108
Tabela 5.2	- Médias do teor de óleo (%) para sementes de pinhão-manso secas e úmidas em seis diferentes granulometrias da safra 2009/2010....	109
Tabela 5.3	- Composição em ácidos graxos; teor de saturados, monoinsaturados e poli-insaturados do óleo de sementes de pinhão-manso.....	119
Tabela 5.4	- Valores do rendimento da extração de óleo, rendimento da produção de biodiesel, tempo e pressão final de reação utilizando sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico....	121
Tabela 5.5	- Efeitos das variáveis e de suas interações sobre o rendimento em extração de óleo das sementes	

	de pinhão-manso no reator supercrítico.....	125
Tabela 5.6	- Análise de variância para o rendimento em extração de óleo.....	133
Tabela 5.7	- Efeitos das variáveis e de suas interações sobre o rendimento da produção de biodiesel a partir sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.....	140
Tabela 5.8	- Análise de variância para o rendimento em produção de biodiesel.....	148
Tabela 5.9	- Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 01, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	161
Tabela 5.10	- Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 01.....	165
Tabela 5.11	- Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 02, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	168
Tabela 5.12	- Principais compostos químicos identificados da amostra de biodiesel obtida no experimento 02..	171
Tabela 5.13	- Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 03, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	174
Tabela 5.14	- Principais compostos químicos identificados da amostra de biodiesel obtida no experimento 03..	178
Tabela 5.15	- Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 04, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	181
Tabela 5.16	- Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 04.....	183
Tabela 5.17	- Compostos químicos identificados na amostra de biodiesel obtido no experimento 05, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	186
Tabela 5.18	- Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 05.....	191
Tabela 5.19	- Compostos químicos identificados na amostra	

	obtida no experimento 06, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	194
Tabela 5.20	- Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 06.....	196
Tabela 5.21	- Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 07, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	199
Tabela 5.22	- Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 07.....	201
Tabela 5.23	- Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 08, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação.....	204
Tabela 5.24	- Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 08.....	206
Tabela 5.25	- Compostos químicos identificados nas amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11 (ponto central), seus respectivos tempos de retenção médios, massa molecular dos compostos, fórmula molecular e porcentagem de representação média.....	210
Tabela 5.26	- Principais compostos químicos identificados nas amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11 (triplicata no ponto central).....	212
Tabela 5.27	- Principais ésteres identificados nas amostras.	214
Tabela 5.28	- Porcentagem de glicerina, glicerídeos e ácidos graxos livres nas amostras.....	216

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ANOVA	Análise de Variância do inglês <i>Analysis of Variance</i>
B100	Biodiesel puro ou biodiesel na proporção 100%
B20	Biodiesel na proporção de 20% em mistura com o diesel
B5	Biodiesel na proporção de 5% em mistura com o diesel
BF ₃	trifluoreto de boro
BNDES	Banco Nacional do Desenvolvimento
C.V.	Coefficiente de Variação
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
DIC	Delineamento Inteiramente Casualizado
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
F.V.	Fonte de Variação
FSC	Fluído Supercrítico
G.L.	Grau de Liberdade
GC-FID	Cromatografia gasosa em detector de ionização de chama do inglês <i>Gas Chromatography – Flame Ionization Detector</i>
GC-MS-EI- Ion trap	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap do inglês <i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry - Electron Ionization - Ion Trap</i>
GEE	Gases do Efeito Estufa
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
H ₃ O ⁺	íons de hidrônio
HA	Hidrocarbonetos Aromáticos
HCl	ácido clorídrico
KOH	hidróxido de potássio
LCP/UFSC	Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina
LEDBIO/UFT	Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis da Universidade Federal do Tocantins
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MP	Material Particulado
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
NaOH	hidróxido de sódio

NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
Q.M.	Quadrado Médio
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio as Micro e Pequenas Empresas
SFE	Extração com Fluido Supercritico do inglês <i>Supercritical FluidExtraction</i>
SO _x	óxidos de enxofre
TO	Tocantins
URA	Umidade Relativa do Ar

LISTA DE SÍMBOLOS

%	percentual ou percentagem
°C	grau Celsius
T _c	Temperatura crítica
P _c	Pressão crítica
SPMS	Semente de Pinhão-Manso Seca
SPMU	Semente de Pinhão-Manso Úmida
SPMint	Sementes de pinhão-manso inteiras entre 1,5 e 2 cm de comprimento com uma pequena rachadura
SPMmeio	Sementes de pinhão-manso cortadas ao meio com partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento
SPMtrit	Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 355 µm e menores que 1,70 mm
SPMm05	Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 4,00 mm e menores que 0,75 cm
SPMm10	Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 1,70 mm e menores que 4,00 mm
SPMm28	Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 600 µm e menores que 1,70 mm
SPMm42	Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm
v	viscosidade cinemática (mm ² /s)
OSPMUm42	Óleo extraído de sementes de pinhão-manso úmidas trituradas, com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm
OSPMSm42	Óleo extraído de sementes de pinhão-manso secas trituradas, com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm
R ²	Coefficiente de determinação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	37
2. OBJETIVOS.....	41
2.1. Objetivo geral.....	41
2.2. Objetivos específicos.....	41
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	43
3.1 Pinhão-manso (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	43
3.1.1 Características botânicas.....	45
3.1.2 Óleo de pinhão manso.....	47
3.1.3 Utilização do óleo de pinhão-manso para a produção de biodiesel.....	51
3.2 Biodiesel.....	53
3.2.1 Conceito de biodiesel.....	54
3.2.2 Contexto histórico.....	55
3.2.3 Matérias-primas para produção de biodiesel.....	57
3.2.4 Benefícios da utilização do biodiesel.....	58
3.3 Processos de produção do biodiesel.....	61
3.3.1 Processo de transesterificação.....	62
3.3.2 Processo de esterificação.....	67
3.3.3 Pirólise ou craqueamento térmico.....	68
3.3.4 Microemulsificação.....	69
3.4 Processo de extração supercrítica.....	69
3.4.1 Fluídos supercríticos.....	73
3.4.2 Produção de biodiesel em meio supercrítico.....	77
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	83
4.1. Obtenção das sementes de pinhão-manso.....	83
4.2 Procedimentos laboratoriais.....	84
4.2.1 Caracterização da semente de pinhão-manso.....	84
4.2.1.1 Determinação do teor de umidade.....	84
4.2.1.2 Determinação do teor de cinzas.....	86
4.2.1.3 Determinação da acidez.....	87
4.2.2 Extração e caracterização do óleo de pinhão manso.....	88
4.2.2.1 Extração do óleo de pinhão-manso em soxhlet utilizando hexano.....	88

4.2.2.2	Determinação do teor de óleo das sementes de pinhão-manso.....	89
4.2.2.3	Determinação da densidade e da densidade relativa.....	90
4.2.2.4	Determinação da viscosidade cinemática.....	92
4.2.2.5	Determinação do índice de acidez..	93
4.2.2.6	Determinação do índice de saponificação.....	94
4.2.2.7	Caracterização química do óleo de pinhão-manso.....	94
4.2.3	Procedimentos para produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.....	95
4.2.3.1	Planejamento experimental.....	95
4.2.3.2	Síntese do biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.....	97
4.2.3.3	Processo de separação dos produtos da reação.....	99
4.2.4	Análise da extração do óleo das sementes de pinhão-manso e da produção de biodiesel em reator supercrítico.....	99
4.2.4.1	Cálculo do rendimento da extração do óleo das sementes de pinhão-manso em reator supercrítico.....	99
4.2.4.2	Análise química das amostras por GC/MS.....	100
4.2.4.3	Cálculo do rendimento da produção de biodiesel no reator supercrítico.....	101
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.1	Caracterização físico-química das sementes de pinhão-manso.....	103
5.1.1	Teor de umidade.....	103
5.1.2	Teor de cinzas.....	105
5.1.3	Acidez.....	106
5.2	Teor de óleo das sementes de pinhão-manso, e de sua caracterização físico-química e química.....	108
5.2.1	Teor de óleo da semente de pinhão-manso.	108

5.2.2 Densidade e densidade relativa.....	111
5.2.3 Viscosidade cinemática.....	113
5.2.4 Índice de acidez.....	115
5.2.5 Índice de saponificação.....	117
5.2.6 Composição em ácidos graxos do óleo de pinhão-mansoso.....	118
5.3 Resultados da extração do óleo das sementes de pinhão-mansoso, da produção de biodiesel e de sua análise química.....	121
5.3.1 Rendimento da extração de óleo e da produção de biodiesel no reator supercrítico.....	121
5.3.2 Efeito das variáveis independentes e suas interações.....	125
5.3.2.1 Efeito das variáveis independentes sobre o rendimento em extração de óleo....	125
5.3.2.2 Análise de variância para o rendimento em extração de óleo.....	132
5.3.2.3 Efeito das variáveis independentes sobre o rendimento em produção de biodiesel.....	139
5.3.2.4 Análise de variância para o rendimento em produção de biodiesel.....	148
5.3.3 Efeito da pressão e do tempo final de reação sobre o rendimento em extração de óleo e produção de biodiesel.....	155
5.3.4 Análise química das amostras por GC/MS.	159
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	219
6.1 Análise físico-química das sementes de pinhão- mansoso.....	219
6.2 Teor de óleo das sementes, e sua caracterização físico-química e química.....	219
6.3 Extração do óleo das sementes de pinhão-mansoso e a produção de biodiesel em reator supercrítico, e caracterização química das amostras por GC/MS.....	220
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	223
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	225

1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleos vegetais como combustível iniciou-se com Rudolf Diesel em 1900, em Paris. Diesel utilizou óleo de amendoim em um motor de combustão interna, mas por razões econômicas, devido principalmente a grande importância dada aos óleos minerais e produtos do alcatrão, os óleos vegetais foram abandonados. O retorno dos óleos vegetais como combustível se deu apenas na primeira metade do século XX, países como a Alemanha e a Grã-Bretanha, se empenharam para que suas colônias tivessem maior independência energética (DIB 2010; WEN *et al.*, 2009, CASTELLANELLI, 2008).

Com a Segunda Guerra Mundial, vários países estimularam a pesquisa na área, e os combustíveis de origem vegetal foram muito utilizados. Ao final da guerra, com a retomada do fornecimento de petróleo, os combustíveis alternativos foram abandonados ressurgindo mais tarde na década de 70, com o 1º e 2º Choques do Petróleo (DIB, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; GOMES, 2009; CASTELLANELLI, 2008).

O provável esgotamento das reservas de petróleo aliado ao fator ambiental tem incentivado várias nações a investirem em fontes renováveis de energia, principalmente procurando torná-las economicamente viáveis. Uma dessas alternativas é o biodiesel que vem ganhando espaço cada vez maior nas discussões energéticas do Brasil e do mundo (PARTHIBAN *et al.*, 2011; AKBAR *et al.*, 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; SANTOS, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; CASTELLANELLI, 2008; COSTA, 2006; PARENTE, 2003).

O biodiesel apresenta-se como um combustível similar e alternativo ao óleo diesel de petróleo. É um combustível renovável, biodegradável, constituído por uma mistura de ésteres de ácidos graxos que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos industriais. Constituem matérias-primas para a produção de biodiesel óleo de diferentes espécies de vegetais, como por exemplo: óleo de soja, mamona, colza, dendê, óleo de coco, girassol, algodão, amendoim, pequi, babaçu, de pinhão-manso entre outros (DIB, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; GLISIC e SKALA, 2009; GOMES, 2009; GUI *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; VENY *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; BUNYAKIAT *et al.*, 2006; COSTA, 2006; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; PARENTE, 2003).

O pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) é um arbusto de grande porte pertencente à mesma família da mamona e da mandioca. É uma cultura perene, de crescimento rápido e de fácil propagação, sendo adaptada a condições edafoclimáticas diversas (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; PARTHIBAN *et al.*, 2011; ALVES, 2010; BRAGA, 2010; LIM *et al.*, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; SÁ, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; DOURADO, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009, VENY *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; PINHÃO MANSO, 2006).

A origem do pinhão-manso é indefinida, alguns autores acreditam que tal espécie é originária do México ou da América Central, outros dizem que possivelmente do Brasil ou da América do Sul, sendo que no Brasil ocorre principalmente nos estados do Nordeste, em Goiás e em Minas Gerais (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; DOURADO, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; PINHÃO MANSO, 2006).

O pinhão-manso é considerado como uma das matérias-primas potenciais para a produção de biodiesel, pois possui características desejáveis, como alto rendimento de óleo, é uma cultura altamente resistente a pragas, possui baixo custo de cultivo e não pode ser utilizada para alimentação humana e nem animal. A presença de ésteres de forbol em sua composição faz com que o pinhão-manso se torne tóxico. Sendo que, a ingestão de sementes ou do próprio óleo pode causar irritações e envenenamentos (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; PARTHIBAN *et al.*, 2011; ALVES, 2010; NAYAK e PATEL, 2010, BRAGA, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; MENDONÇA e LAVIOLA, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; BERCHMANS e HIRATA, 2008).

O crescimento de investimentos no cultivo do pinhão-manso está relacionado à grande produção de óleo gerado por essa planta. Em média por ano, tal cultura produz duas toneladas de óleo por hectare, superior a soja e a mamona que produzem em média de 400 a 900 quilogramas (BRAGA, 2010; FREIRE e LIMA, 2010; LIM *et al.*, 2010; DURÃES e LAVIOLA, 2009; PATIL *et al.*, 2009; VENY *et al.*, 2009).

A utilização direta de óleos vegetais nos motores pode provocar problemas de funcionamento, uma vez que estes óleos apresentam uma viscosidade elevada e baixa volatilidade, não permitindo uma combustão completa, gerando resinas. Desta forma, pode ocorrer à formação de depósitos nos injetores dos motores além da colagem dos

anéis (AKBAR *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; SEBADELHE, 2008; COSTA, 2006; MADRAS *et al.*, 2004).

Por estes fatores, são necessárias alterações químicas e/ou físicas nos óleos vegetais a fim de amenizar esses problemas. Existem diferentes processos capazes de alterar as características físico-químicas dos óleos vegetais, como: a diluição, a pirólise, a microemulsificação, a esterificação e a transesterificação. Dentre esses, o mais utilizado é o processo de transesterificação o qual consiste na reação de um óleo com um álcool resultando em ésteres (biodiesel) e glicerina (ZANETTE, 2010; GUI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; ROSA, 2009; SANTOS, 2009; VENY *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; SEBADELHE, 2008; COSTA, 2006; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

Tradicionalmente a transesterificação é realizada utilizando catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, ácidos ou básicos, químicos ou enzimáticos. A rota mais empregada tem sido a catálise alcalina homogênea e os catalisadores mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Porém, tal rota tecnológica apresenta algumas desvantagens, como um tempo de reação relativamente alto, dificuldade na separação dos produtos e sensibilidade a água e aos ácidos graxos livres. Uma alternativa a estes problemas é a utilização da reação de transesterificação não-catalítica, na qual o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e álcool em estado supercrítico (YUNUS e SYAM, 2010; ZANETTE, 2010; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; GLISIC e SKALA, 2009; GUI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; SILVA, 2009; WEN *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; SEBADELHE, 2008; TAPANES *et al.*, 2008; COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2006; COSTA, 2006; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

A técnica de produção de biodiesel utilizando fluido supercrítico apresenta uma série de vantagens quando comparada com a transesterificação tradicional, como: uma maior solubilidade entre as fases óleo-álcool, baixos tempos de reação, altas taxas de produção além de facilitar a separação dos produtos (LIM *et al.*, 2010; ANETTE, 2010; HAWASH *et al.*, 2009; SANTOS, 2009; WEN *et al.*, 2009; DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo obter biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) em três granulometrias (inteiras, cortadas ao meio e trituradas) e etanol em três relações molares (1 : 10, 1 : 20, 1 : 30) com emprego de reator

supercrítico em três faixas de temperatura definidas (245 °C, 255 °C e 265 °C).

Com intuito de facilitar a compreensão, esta dissertação foi organizada em sete seções. Na Seção 1 foi apresentada uma breve introdução destacando os principais pontos que levaram ao desenvolvimento deste trabalho. Na Seção 2 são apresentados os objetivos inerentes ao trabalho. Na Seção 3 é apresentada uma revisão de literatura sobre os principais tópicos relacionados ao trabalho, como: a cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), suas características botânicas, a utilização do seu óleo para a produção de biodiesel, também acerca do contexto histórico da utilização do biodiesel, as principais matérias-primas para sua produção, os principais processos de produção e por último em relação à extração supercrítica, os fluídos supercríticos e a produção de biodiesel em meio supercrítico. Na Seção 4 são apresentados os materiais e as metodologias empregadas para a realização do trabalho. Na Seção 5 são apresentados os principais resultados em relação à caracterização da biomassa utilizada, da extração do óleo das sementes utilizando extrator tipo soxhlet e hexano como solvente e por fim sobre a obtenção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico. As considerações finais são apresentadas na Seção 6, e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas na Seção 7.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Obter biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansô (*Jatropha curcas* L.) em três granulometrias (inteiras, cortadas ao meio e trituradas) e etanol em três relações molares (1 : 10, 1 : 20, 1 : 30) com emprego de reator supercrítico em três faixas de temperatura definidas (245 °C, 255 °C e 265 °C).

2.2. Objetivos específicos

- i. Analisar as sementes de pinhão-mansô em relação a suas características físico-químicas de teor de umidade, teor de cinzas e quanto sua acidez.
- ii. Avaliar o rendimento da extração do óleo vegetal das sementes de pinhão-mansô em diferentes granulometrias utilizando extrator tipo soxhlet e hexano como solvente.
- iii. Analisar as alíquotas de óleo de maior rendimento em relação a suas características físico-químicas de densidade, viscosidade, índice de acidez e índice de saponificação.
- iv. Analisar quimicamente o óleo de pinhão-mansô em relação à porcentagem de ácidos graxos presentes utilizando análise cromatográfica.
- v. Avaliar o rendimento da extração do óleo das sementes de pinhão-mansô utilizando etanol em reator supercrítico.
- vi. Avaliar o rendimento em biodiesel obtido a partir das sementes de pinhão-mansô e etanol em reator supercrítico.
- vii. Analisar quimicamente as amostras de biodiesel obtido, através de análise por GC/MS.

A seguir é apresentada a revisão de literatura a respeito do tema.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Nessa revisão de literatura serão abordados temas sobre a biomassa pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), suas características botânicas e da sua utilização para produção de biodiesel bem como, os vários processos de produção de biodiesel destacando o processo de extração supercrítica.

3.1 Pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.)

A *Jatropha curcas* L., conhecida popularmente como pinhão-manso, e também como pinhão-de-purga, purgueira, purgante-de-cavalo, figo-do-inferno, pinhão-croá, pinhão-de-cerca, pinhão-paraguai, mandubiguaçú ou manduri-graça (ALVES, 2010; PINHÃO MANSO, 2006) é um arbusto de grande porte, ou arvoreta decídua (pequena árvore que perde a folhagem em determinada época do ano), pertencente à família das *Euphorbiaceae* (NAYAK e PATEL, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009) a mesma da mamona e da mandioca (ALVES, 2010; SÁ, 2010; DOURADO, 2009; PINHÃO MANSO, 2006) a qual possui dois subgêneros, 10 seções e 10 subseções com mais de 175 espécies (BECKER e MAKKAR, 2008). Através da Figura 3.1 pode-se observar um arbusto de pinhão-manso.



Figura 3.1. Pinhão-manso. Fonte: Pereira, 2009.

A origem do pinhão-mansão não é bem definida, acredita-se que este possa ter ocorrido no México ou na América Central (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; DOURADO, 2009), outros autores acreditam que o pinhão-mansão proceda da América do Sul (FREIRE *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008), possivelmente originária do Brasil (PINHÃO MANSO, 2006). Há dois genótipos de *Jatropha curcas*, sendo um tóxico e o outro não. O genótipo não tóxico é encontrado somente no México (BECKER e MAKKAR, 2008).

O pinhão-mansão também tem ocorrência na Índia, Filipinas e Timor, até mesmo em zonas de clima temperado em menor proporção (ALVES, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008). Aparece na África e na Ásia e atualmente é cultivada em todo mundo (PARTHIBAN *et al.*, 2011; HAWASH *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; BERCHMANS e HIRATA, 2008). É uma cultura perene, rústica e adaptada a condições edafoclimáticas diversas, resistente à seca, ambientes tropicais e subtropicais, não demanda regime nutricional especial, não é predada por animais e é resistente a pragas. No entanto, não apresenta boa adaptabilidade em matas fechadas (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; PARTHIBAN *et al.*, 2011; ALVES, 2010; BRAGA, 2010; LIM *et al.*, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; SÁ, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; DOURADO, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009; VENY *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008).

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

O pinhão-mansão apresenta grande potencial econômico, ecológico e ambiental, pois se pode utilizá-la como planta medicinal, proteção contra erosão de solo, para recuperação de áreas degradadas, confecção de cercas vivas e atualmente vem sendo evidenciada sua importância no uso como matéria-prima para a produção de biodiesel (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; PARTHIBAN *et al.*, 2011; BRAGA, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008).

3.1.1 Características botânicas

Tal cultura apresenta crescimento rápido, de fácil propagação, pode ser cultivada em áreas de baixa e alta precipitação, entre regimes de chuva de 200 a 1.500 milímetros (mm) por ano, possui baixo custo de sementes e elevado teor de óleo (SÁ, 2010; DOURADO, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; TAPANES *et al.*; 2008). Atinge de 2 a 5 metros (m) de altura, podendo chegar até 12 metros (BRAGA, 2010). Apresenta tronco com diâmetro variando de 20 a 30 centímetros (cm), dividido desde a base, em compridos ramos, com numerosas cicatrizes produzidas pela queda das folhas na estação seca, as quais ressurgem logo após as primeiras chuvas. As raízes são curtas e pouco ramificadas, o caule é liso de lenho mole e medula desenvolvida, mas pouco resistente, possui floema com longos canais que se estendem até as raízes nos quais circula o látex (BRAGA, 2010; SÁ, 2010; DOURADO, 2009; PINHÃO MANSO, 2006). As folhas são largas e alternas, como pode ser observado através da Figura 3.2. Têm forma de palma com três a cinco lóbulos (divisão profunda e arredonda), pecioladas, com nervuras esbranquiçadas e salientes na face inferior (SÁ, 2010). As flores femininas apresentam três células elípticas, ovário com três carpelos (que produz óvulos), cada um com um lóculo (pequena cavidade) que produz um óvulo com três estigmas (abertura por onde entra o pólen) bifurcados separados. As flores masculinas, em maior número, amarelo-esverdeadas, constituem-se de um cálice com cinco pétalas, a corola campanulada, em forma de sino ou campânula, com cinco pétalas, com o pedúnculo (haste) articulado, (BRAGA, 2010; SÁ, 2010).



Figura 3.2. Folhas de pinhão-manso. Fonte: Pinhão Manso, 2006.

O fruto é capsular, ovóide, liso, coriáceo (aspecto e dureza de couro), tem dimensões em torno de 2,5 a 4,0 cm de comprimento por 1,5 a 3,0 cm de diâmetro, sendo trilobular (três lóculos) e uma semente em cada cavidade. É formado por um pericarpo ou casca dura e lenhosa, inicialmente verde quando imaturo, passando de amarelo a castanho, e chegando a cor preta, quando atinge o estágio de maturidade. Os estádios de maturidade do pinhão-manso podem ser visualizados através da Figura 3.3 a seguir. Os frutos são compostos por 53 a 65 por cento (%) de sementes e de 35 a 47 % de casca, com peso variando de 1,53 a 2,85 gramas (g) (NAYAK e PATEL, 2010; BRAGA, 2010; SÁ, 2010; DOURADO, 2009; PINHÃO MANSO, 2006).



Figura 3.3. Frutos do pinhão-manso em diferentes estádios de maturidade.
Fonte: Pinhão Manso, 2006.

A semente é ovalada, endospermica, tegumento rijo, quebradiço, de fratura resinosa, mede cerca de 1,5 a 2,0 cm de comprimento e 1,0 a 1,5 cm de largura (DOURADO, 2009; PINHÃO MANSO, 2006). Possui na parte superior, uma proeminência carnuda, a carúncula, que se encontra próxima à micrópila (abertura do tegumento ao óvulo). Na parte inferior do involúcro (que envolve, reveste ou cobre) da semente existe uma película branca cobrindo a amêndoa; albúmen abundante, branco, oleaginoso, contendo um embrião com formato reto, cotilédones planos, foliáceos e arredondados (BRAGA, 2010; DOURADO, 2009; PINHÃO MANSO, 2006). A semente de pinhão-manso pode ser visualizada através da Figura 3.4 a seguir.

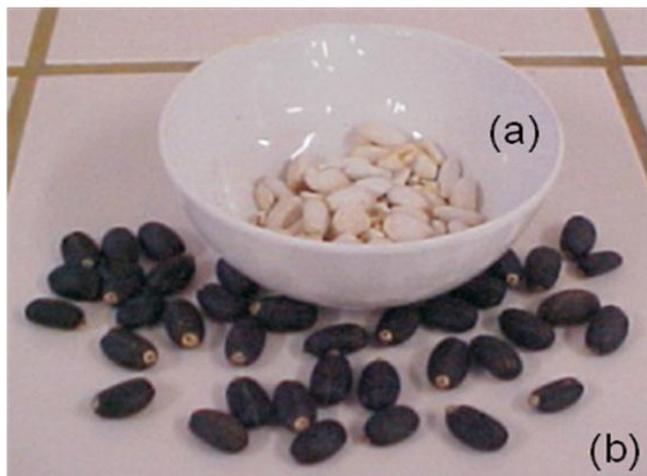


Figura 3.4. Semente do pinhão manso (a) Semente descascada – (Amêndoa), (b) Semente com casca. Fonte: Melo *et al.*, 2006.

A massa da semente varia entre 0,551 a 0,797 g, pode ter, dependendo da variedade e dos tratos culturais, de 33,7 a 45 % de casca e de 55 a 66,3 % de endosperma (BECKER e MAKKAR, 2008). Nessas sementes, são encontrados em média: 7,2 % de água, 37,5 % de óleo e 55,3% de açúcar, amido, albuminóides e materiais minerais, sendo 4,8 % de cinzas e 4,2 % de nitrogênio (BRAGA, 2010; PINHÃO MANSO, 2006). Segundo Freire e colaboradores (2009) as sementes de pinhão-manso possuem aproximadamente 30 % de óleo, 24 % de proteína e 2 % de fibra. Segundo Braga (2010), as sementes de pinhão-manso possuem um valor calórico de 710,0 quilocalorias por cem gramas (Kcal/100g) e após a extração do óleo da amêndoa, a torta final apresenta um valor calórico de 395,6 Kcal/100g.

3.1.2 Óleo de pinhão manso

Os óleos vegetais são produtos naturais, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Diferem das gorduras principalmente pela sua aparência física. Os óleos são substâncias líquidas à temperatura ambiente, por possuírem de uma a quatro insaturações enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas devido a sua constituição em ácidos graxos saturados (REDA, 2004; WUST, 2004).

As composições químicas de óleos vegetais são muito semelhantes. Basicamente existem duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e os não-glicerídeos. Os glicerídeos, também conhecidos como triglicerídeos, ou triacilglicerídeos, são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e gliceróis (ALVES, 2010).

A Figura 3.5 mostra a estrutura de duas moléculas de triglicerídeos.

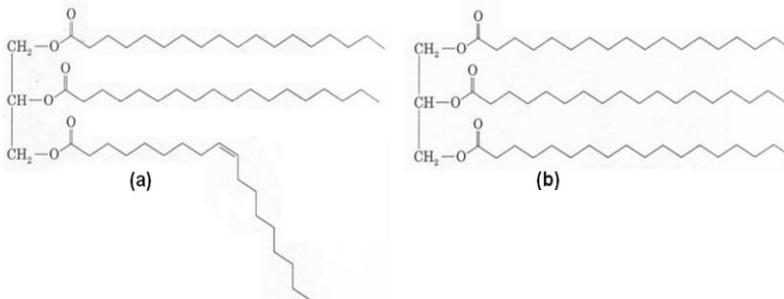


Figura 3.5. Moléculas de Triglicerídeo – (a) Triglicerídeo contendo um ácido graxo monoinsaturado, (b) Triglicerídeo composto exclusivamente por ácidos graxos saturados. Fonte: Wust, 2004.

Além de triglicerídeos, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos que agem como emulsionantes, o tocoferol tem ação antioxidante; proteínas, esteróis, vitaminas e ácidos graxos livres (REDA e CARNEIRO, 2007; WUST, 2004).

O óleo de pinhão-manso caracteriza-se por conter aproximadamente 97,6 % de triacilglicerídeos, 0,95 % de glicolipídeos e 1,45 % de fosfolipídios. Os triacilglicerídeos são compostos por aproximadamente 35 a 52 % de ácido olêico e 15 a 48 % de ácido linolêico, 14,3 % de ácido palmítico e 5,1 % de ácido esteárico (ALVES, 2010; BRAGA, 2010; SÁ, 2010; NZIKOU *et al.* 2009; PATIL *et al.*, 2009; PINHÃO MANSO, 2006).

Segundo Alves (2010), a composição química, em termos de ácidos graxos que podem estar presentes na estrutura dos triacilglicerídeos, mudam em função do período de colheita, adubação, clima, época de plantio e tratamentos culturais.

Segundo Tapanes *et al.* (2008) o óleo de pinhão-manso possui melhor estabilidade à oxidação que o óleo de soja e de palma e boa viscosidade se comparado com à mamona.

Segundo Alves (2010) o óleo de pinhão-manso se assemelha ao óleo de amendoim quanto ao teor de ácido graxo oléico e ao óleo de soja quanto ao teor de palmítico, esteárico, oléico e linoléico, conforme Tabela 3.1 a seguir.

Esta grande semelhança em relação aos ácidos graxos de óleos usados para alimentação humana poderia ser considerada como um grande potencial para a utilização do óleo de pinhão-manso. No entanto, este não pode ser utilizado para determinado fim, devido à sua toxicidade (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; AKBAR *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009).

Segundo alguns autores o óleo de pinhão-manso possui características tóxicas devido à presença de ésteres de forbol, compostos amplamente distribuídos nas espécies vegetais das famílias *Euphorbiaceae* e *Thymelaeaceae*. Sendo que, a ingestão e o uso do óleo podem causar graves irritações e envenenamentos (AMINUL ISLAM, *et al.*, 2011; ALVES, 2010; FERRARI *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; MENDONÇA e LAVIOLA, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008).

Segundo Makkar e colaboradores (2009) existe um único genótipo não tóxico de pinhão-manso, este localizado no México, que pode ser utilizado para alimentação humana. Sendo o nível de ésteres de forbol presente nas sementes tão baixo, que não provocam intoxicações. Segundo o mesmo autores, a concentração de ésteres de forbol pode ser de 3,10 miligramas por grama (mg/g) para óleo extraído com solvente e de 3,77 mg/g para óleo extraído por prensagem, tal diferença ocasionada pelo método de extração.

Tabela 3.1. Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais

Óleo	Composição em ácidos graxos (% m/m)										
	8:0 Caprílico	10:0 Cáprico	12:0 Láurico	14:0 Mirístico	16:0 Palmítico	18:0 Estearico	18:1 Oléico	18:2 Linoléico	18:3 Linolênico	22:1 Erúico	
Pinhão-manso	-	-	-	1,4	16,4	5,4	40,3	37	-	-	
Babaçu	2,6 - 7,3	1,2 - 7,6	40 - 45	11 - 27	5,2 - 11	1,8 - 7,4	9-20	1,4 - 6,6	-	-	
Amendoim	-	-	-	0-0,5	6-14	1,9 - 6	36,4 - 67,1	13 - 43	-	0 - 0,3	
Coco	4,6 - 9,5	4,5 - 9,7	44 - 51	13 - 20	7,5 - 10,5	1 - 3,5	5 - 8,2	1,0 - 2,6	0 - 0,2	-	
Milho	-	-	-	0 - 0,3	7 - 16,5	1 - 3,3	20 - 43	39 - 62,5	0,5 - 1,5	-	
Algodão	-	-	-	0,6 - 1,5	21,4 - 26,4	2,1 - 5,0	14,7 - 21,7	46,7 - 58,2	-	-	
Gergelim	-	-	-	-	7,2 - 9,2	5,8 - 7,7	35 - 46	35 - 48	-	-	
Soja	-	-	-	-	2,3 - 13,3	2,4 - 6	17,7 - 30,8	49 - 57,1	2 - 10,5	0 - 0,3	
Girassol	-	-	-	-	3,5 - 7,6	1,3 - 6,5	14 - 43	44 - 74	-	-	

Fonte: ALVES (2010) com modificações.

Por outro lado, segundo estudo realizado por pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, a ingestão de sementes de pinhão-mansão do genótipo tóxico pode levar a morte. Testes realizados com animais, ruminantes (bovinos e caprinos) ou não (camundongos, ratos, frangos, peixe e humanos), comprovaram que os primeiros sinais de intoxicação foram: diarreia, dispnéia (dificuldade respiratória), desidratação e perda de condição geral, associados com alguns achados patológicos. Segundo os mesmos pesquisadores, em humanos, só há relatos de intoxicação aguda, por ingestão ou contato com as sementes e látex (cutânea e olhos) sendo que não há relatos de efeitos nas vias respiratórias (MENDONÇA e LAVIOLA, 2009).

3.1.3 Utilização do óleo de pinhão-mansão para a produção de biodiesel

A planta do pinhão-mansão é utilizada desde tempos antigos no emprego medicinal, na iluminação de casas, produção de sabão e na indústria de cosméticos (AKBAR *et al.*, 2009; DOURADO, 2009; NZIKOU *et al.* 2009). De acordo com Durães e Laviola (2009) o pinhão-mansão tem sido considerado como uma das matérias-primas potenciais para atender às crescentes demandas, tanto nacionais quanto globais, de produção de biodiesel. Sendo que, investimentos estão propiciando o processo de expansão do cultivo e ações técnicas científicas de domesticação visando transformá-la de espécie natural em espécie cultivada.

Atualmente, o produto extraído da semente tem sido sugerido para fins energéticos (FREIRE e LIMA, 2010; LIM *et al.*, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; DOURADO, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; NZIKOU *et al.* 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008). Segundo Sá (2010) o pinhão-mansão é uma planta produtora de óleo com todas as qualidades necessárias para ser transformado em biodiesel.

O óleo do pinhão-mansão é o grande motivo para que haja investimentos em cultivos da planta. A grande produção de óleo por essa planta deve-se ao número de flores por inflorescência, conseqüentemente o número de frutos por cacho, o percentual de óleo por semente e o número de plantas por hectare (BRAGA, 2010).

O pinhão-mansão possui algumas características potenciais desejáveis, que o tornam interessante, tais como: alto rendimento de óleo, boa qualidade do óleo para produção de biodiesel, adaptabilidade a diferentes regiões, altamente resistente a doenças e a insetos, precocidade e longevidade, alternativa de diversificação, possibilidade

de inserção na cadeia produtiva da agricultura familiar gerando empregos, baixo custo de cultivo, não pode ser utilizada para alimentação, entre outras (FREIRE e LIMA, 2010; LIM *et al.*, 2010; DURÃES e LAVIOLA, 2009; PATIL *et al.*, 2009; VENY *et al.*, 2009).

Segundo Azam *et al.* (2005) citado por Makkar *et al.* (2009) na avaliação de 75 óleos não comestíveis para a produção de biodiesel, o óleo de pinhão-manso é identificado como um dos mais promissores.

O pinhão-manso mostra-se superior a outras culturas como a soja e o algodão no quesito, porcentagem de óleo, produtividade e rendimento. Percebe-se através da Tabela 3.2 que o pinhão-manso quando comparado a outras culturas apresenta características muito importantes conjuntamente, pois suas sementes possuem uma grande porcentagem de óleo, uma grande produtividade (relação toneladas por hectare), possui um ciclo de vida perene, ou seja, de ciclo de vida longo, além de ter um ótimo rendimento (relação toneladas óleo por hectare).

Tabela 3.2. Comparação entre algumas espécies em relação à porcentagem de óleo, produtividade e rendimento.

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

Fonte: Adaptado de ALVES (2010) e SEBRAE (2007).

Segundo Sá (2010) a amêndoa do pinhão-manso fornece de 50 a 52 % de óleo, extraído com solvente, e 30 a 35 % em casos de extração por prensagem. Entretanto, quando a extração for por trituração e aquecimento da amêndoa as porcentagens ficam entre 32 e 35 %.

O pinhão-manso é viável para a produção de biodiesel, pois produz em média, anualmente, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva (FREIRE e LIMA, 2010), que se estende por 40 a 50 anos (MAKKAR *et al.*, 2009). E após a extração do óleo, a torta resultante de tal processo, pode ainda ser utilizada para recuperação de solos (rica em nitrogênio, fósforo e potássio) ou depois de desintoxicada usada como ração animal (FREIRE e LIMA, 2010).

Segundo Melo *et al.* (2006) as amêndoas das sementes de pinhão-manso apresentam um teor médio de óleo de 42 %, em base seca. Freire e Lima (2010) encontraram um teor de óleo de 60,8 % nas amêndoas e de 38,1 % na semente, ambas em base seca. Segundo Patil e colaboradores (2009) as sementes de pinhão-manso possuem de 25 a 30 % de óleo e as amêndoas de 50 a 60 %.

3.2 Biodiesel

A energia é considerada como questão estratégica das nações e a extensão de seu uso sempre esteve diretamente associada ao grau de desenvolvimento de um povo. Ao longo da história, pode-se constatar que a disponibilidade e a acessibilidade que as pessoas têm à energia estão ligadas ao crescente conforto humano e à produção de bens (CASTELLANELLI, 2008).

Nos dias de hoje, aproximadamente 90 % da demanda de energia do mundo é suprida por combustíveis não renováveis de origem fóssil. Devido à alta dos preços destes combustíveis e da grande preocupação com o meio ambiente, principalmente em relação à emissão de poluentes atmosféricos, muito se tem investido nas pesquisas de combustíveis menos impactantes, especialmente as fontes renováveis de energia (AKBAR *et al.*, 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; COSTA, 2006).

Aliada ao fator ambiental, o provável esgotamento das reservas de petróleo tem incentivado várias nações a reduzirem a dependência em relação às importações desse produto, visto que os constantes conflitos políticos envolvendo os países do Oriente Médio, onde estão localizadas aproximadamente 80% das reservas comprovadas de petróleo no

mundo, conferem instabilidade ao suprimento e aos preços do combustível (AKBAR *et al.*, 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; CASTELLANELLI, 2008; COSTA, 2006).

Sendo assim, a busca por novas fontes de energia redutoras de poluição e capazes de suprir a dependência de importação do petróleo, passaram a ser prioridade para alguns países. Uma dessas alternativas é o biodiesel, o qual se apresenta como candidato natural a um programa global e que também vem ganhando espaço nas discussões energéticas do Brasil e do mundo (PARTHIBAN *et al.*, 2011; AKBAR *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; SANTOS, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; CASTELLANELLI, 2008; PARENTE, 2003).

3.2.1 Conceito de biodiesel

O biodiesel é um combustível similar e alternativo ao óleo diesel de petróleo (FREIRE *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; BUNYAKIAT *et al.*, 2006; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004), produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos industriais (GLISIC e SKALA, 2009; GUI *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; VENY *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; MADRAS *et al.*, 2004). É um combustível renovável (redução da poluição atmosférica), pois reduz a emissão de dióxido de carbono (CO₂) (devido ao sistema produtivo e ao ciclo de vida do produto) um dos principais gases do efeito estufa (GEE) e de gases de enxofre causadores da chuva ácida (AKBAR *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; GUI *et al.*, 2009; PARENTE, 2003).

Segundo Parente (2003) biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, similar ao óleo diesel de petróleo, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente.

Para Gomes (2009) biodiesel é um combustível proveniente de fonte renováveis como óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos industriais que estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com o álcool metílico ou etílico.

De acordo com Castellaneli (2008) biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais “*in natura*”. É obtido através da

reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais, com um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação.

Bonometo *et al.* (2009) define biodiesel como sendo um combustível renovável que pode ser produzido a partir de um processamento químico denominado transesterificação no qual se utiliza um óleo vegetal ou animal com etanol ou metanol, gerando além do próprio biodiesel, também glicerina. Tal combustível pode ser usado como aditivo ao diesel de petróleo ou substituí-lo totalmente.

Para Glisic e Skala (2009), Berchmans e Hirata (2008) e Albuquerque (2006), o biodiesel é definido quimicamente, como um éster de ácido graxo de cadeia longa, derivado de lipídios renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais.

A lei N° 11.097 datada de 13 de janeiro de 2005 define o biodiesel como sendo: “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”.

A Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis - ANP n° 7, de 19 de março de 2008 define biodiesel da seguinte forma: “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”.

Todas essas definições têm seus aspectos em comum, definindo biodiesel como sendo um combustível renovável, obtidos através de processamento químico de óleos vegetais e gorduras animais e até mesmo de resíduos industriais. Sendo o processo de transesterificação o mais utilizado, o qual os óleos, as gorduras ou resíduos industriais reagem com um álcool, este podendo ser etílico ou metílico, formando os ésteres (biodiesel) e glicerina.

3.2.2 Contexto histórico

A utilização de óleos vegetais como combustível de motores a diesel iniciou-se em 1900 com Rudolf Diesel, o qual utilizou óleo de amendoim para funcionar um motor de combustão interna em uma exposição em Paris. Por razões de natureza econômica, os óleos vegetais foram abandonados como combustíveis à época (DIB 2010; WEN *et al.*, 2009, CASTELLANELLI, 2008).

Na primeira metade do século XX vários países europeus, principalmente Alemanha e Grã-Bretanha, se empenharam para que suas

colônias obtivessem maior independência energética ao utilizarem óleos vegetais como combustível (DIB, 2010).

No dia 31 de agosto de 1937, o pesquisador belga Charles George Chavanne realizou o depósito da patente “*Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*” visando à transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Chavanne descreveu a ideia da utilização desses ésteres como combustível para motores de combustão interna, e nesta mesma patente e em outro artigo descreveu a transesterificação do óleo de palma africana (dendê) com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador (DAUBOUB e BRONZEL, 2009).

Segundo Dauboub e Bronzel (2009), os trabalhos de Chavanne são um marco na história dos biocombustíveis líquidos e, em particular, na do biodiesel. Sendo que, em 1938 foi possível a rodagem do primeiro ônibus movido a biodiesel, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica.

Com a Segunda Guerra Mundial, entre os anos de 1939 a 1945, as rotas de abastecimento foram limitadas causando uma aguda escassez de combustíveis, estimulando assim, pesquisas na área com o intuito de descobrir e desenvolver novos substitutos para o petróleo. Com isso, o combustível de origem vegetal foi utilizado extensamente em vários países como combustíveis emergenciais, incluindo a China, a Índia e a Bélgica (DIB, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; GOMES, 2009).

Com o final da Guerra, o fornecimento de petróleo foi restabelecido e o desenvolvimento dos combustíveis alternativos foi praticamente abandonado, principalmente devido à abundância de petróleo importado do Oriente Médio por preços muito acessíveis (GOMES, 2009).

Porém, mais tarde na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais, o 1º e 2º Choques do Petróleo. Em função dessas crises o mercado mundial sentiu a necessidade de se diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia (CASTELLANELLI, 2008).

O uso de óleos vegetais para fins combustíveis reapareceu então como uma das soluções imediatas frente a tal demanda, sendo que a Alemanha e a França foram os países que iniciaram o desenvolvimento da produção de biodiesel (ROSA, 2009; SATO *et al.*, 2009).

Sendo que, no início da década de 90, com a conscientização do alto grau de poluição causado pelos combustíveis fósseis, a ideia da utilização dos óleos vegetais como combustível foi retomada em escala comercial e as pressões a favor de um “desenvolvimento limpo” adquiriram mais força (ROSA, 2009; SATO *et al.*, 2009).

3.2.3 Matérias-primas para produção de biodiesel

O biodiesel é um combustível que pode ser produzido a partir de matérias-primas vegetais (MADRAS *et al.*, 2004) ou animais (PARENTE, 2003). Sendo que todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel (BONOMETO *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; COSTA, 2006; PARENTE, 2003).

Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: a soja, a mamona, a colza (canola), o dendê (palma), o coco, o girassol, o algodão, o amendoim, o pequi, o babaçu, o pinhão-mansão, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (DIB, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; GOMES, 2009; VENY *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; PARENTE, 2003).

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol (PARENTE, 2003).

Alguns exemplos de gorduras de animais possíveis de serem transformados em biodiesel são: o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, a gordura de aves entre outras matérias graxas de origem animal (BONOMETO *et al.*, 2009; PARENTE, 2003).

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais (AKBAR *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; PARENTE, 2003). Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, os esgotos sanitários municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias (BONOMETO *et al.*, 2009). É possível também fazer misturas dos ésteres de várias origens na obtenção do biodiesel (DIB, 2010).

Segundo Berchmans e Hirata (2008) a utilização de matérias-primas de baixo custo para produção de biodiesel, aumenta ainda mais a competitividade com o petróleo.

Segundo Dib (2010), empregar uma única matéria-prima para produzir biodiesel, num país com a diversidade do Brasil, é um grande equívoco. Pois o país possui dezenas de alternativas, como a mamona, dendê (palma), soja, girassol, pinhão-manso, babaçu, amendoim, entre outras. Através da Figura 3.6 podem ser visualizadas as principais oleaginosas com grande potencial de produção para cada região do país.

Segundo Leão (2009), além do clima propício o Brasil é um dos países de maior área agricultável do mundo, com disponibilidade e potencial para expandir fortemente o cultivo de grãos e oleaginosas, de forma que a oferta possa atender simultaneamente a crescente demanda nas áreas de alimentos e biocombustíveis.

Na Europa utiliza-se, predominantemente, a colza (canola), por falta de alternativas, embora se fabrique biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos (DIB, 2010).

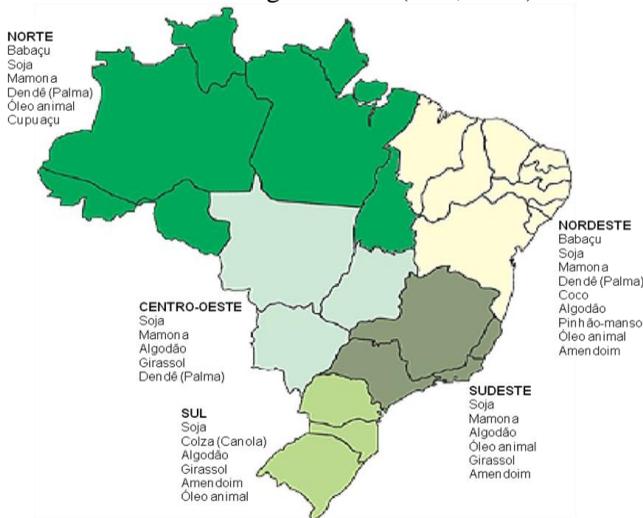


Figura 3.6. Potencialidades agrícolas no Brasil e informações de oleaginosas por região. Fonte: Ministério das Minas e Energia (2004) citado por Caixeta (2009).

3.2.4 Benefícios da utilização do biodiesel

A utilização de combustíveis derivados da biomassa, como o biodiesel, vem sendo apresentada como uma alternativa energética ambientalmente correta ou, no mínimo, menos impactante que seu

concorrente de origem fóssil, o diesel (PARTHIBAN *et al.*, 2011; BONOMETO *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; GLISIC e SKALA, 2009; VENY *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; SAKA e KUSDIANA, 2001).

Como o biodiesel trata-se de uma energia limpa, não poluente e que pode ser usada pura ou misturada com o diesel mineral, o seu uso em um motor diesel resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, em redução das emissões de gases poluentes. Pois diminui a emissão de fumaça, monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x) e hidrocarbonetos aromáticos (HA), (AKBAR *et al.*, 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; COSTA, 2006, ALBUQUERQUE, 2006; SAKA e KUSDIANA, 2001).

Segundo Castellaneli (2008), o uso do biodiesel reduz aproximadamente 98 % das emissões de enxofre, 30 % de aromáticos, 50 % de material particulado (MP) e 78 % de gases do efeito estufa.

Segundo Caixeta (2009) a redução de gases do efeito estufa é ainda maior quando se utiliza o biodiesel. De acordo com autor o uso do biodiesel metílico em comparação com o diesel mineral reduz as emissões dos GEE em 95 %, já o uso de biodiesel etílico essa redução é de 96,2 %.

A emissão de CO₂ é reduzida em 7 % na utilização de B5 (biodiesel na proporção de 5 % em mistura com o diesel); 9 % na utilização de B20 (biodiesel na proporção de 20% em mistura com o diesel); e 46 % no caso do uso de B100 (biodiesel puro). A emissão de material particulado e fuligem são reduzidas em até 68 % com o uso de biodiesel e há queda de 36 % dos hidrocarbonetos não queimados. Extremamente significativa também, é a redução dos gases de enxofre causadores da chuva ácida, de 17 % para o B5; 25 % para o B20; e 100 % para o biodiesel puro, haja vista que, diferentemente do diesel de petróleo, o biodiesel não contém enxofre (CAIXETA, 2009).

O biodiesel contribui não apenas com a redução das emissões de alguns gases tóxicos ao meio ambiente, como também melhora a lubrificação e a potência dos motores dos veículos por apresentar elevado índice de cetano (quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível num motor diesel), além de apresentar alto ponto de fulgor (é a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca), o que oferece manuseio e armazenamento mais seguros (PARTHIBAN *et al.*, 2011; DIB, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; PARENTE, 2003).

Segundo Costa (2006) e Saka e Kusdiana (2001) além das vantagens de diminuir a emissão de poluentes, de melhorar a lubricidade do diesel, a utilização do biodiesel não requer mudança na operação dos motores ciclo diesel.

Vale ressaltar que o transporte de petróleo e derivados é de alto risco ambiental, causando consequências inestimáveis à fauna e à flora. Desta forma, o biodiesel por ser um combustível atóxico e biodegradável, apresenta menores riscos de contaminação ao ser transportado, manipulado e armazenado (PATIL *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009).

De acordo com Costa (2006), do ponto de vista ecológico, deveria ser uma prioridade o uso do biodiesel e da biomassa para propósitos energéticos, uma vez que as vantagens ecológicas têm que exceder as desvantagens ou impactos negativos no ambiente natural e na vida humana. Considerando-se que os impactos ambientais não só surgem durante a conversão de energia, mas também em todo ciclo de vida da fonte de energia em questão, desde sua origem até o uso final.

No aspecto econômico a produção e o uso do biodiesel, principalmente no Brasil, propiciam a redução das importações de diesel resultando em uma economia de US\$ 410 milhões (dólares americanos) por ano, além de reduzir a dependência externa referente ao produto de 7 % para 5 % (DIB, 2010; CAIXETA, 2009; GOMES, 2009; CASTELLANELLI, 2008).

Desta forma, a dimensão do mercado no Brasil e no mundo assegura grande oportunidade para o setor agrícola. A produção de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo e grandes investimentos com a instalação de novas indústrias (CAIXETA, 2009; GOMES, 2009). E com os contínuos aumentos do preço do petróleo e seus derivados, há possibilidade de captação de recursos internacionais, através do mercado de créditos de carbono e Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), pela redução das emissões de gases de efeito estufa (CAIXETA, 2009; COSTA, 2006).

Além das vantagens ambientais e econômicas, há o aspecto social, de fundamental importância, pois a produção do biodiesel a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas possibilitam a participação do agronegócio e da agricultura familiar. Sendo que, área plantada necessária para atender ao percentual de mistura de 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo é estimada em um milhão e 500 mil hectares, o que equivale a 1 % dos 150 milhões de hectares plantados e disponíveis para agricultura no Brasil. Este número não inclui as regiões ocupadas por

pastagens e florestas (PARTHIBAN *et al.*, 2011; CAIXETA, 2009; COSTA, 2006).

No projeto desenhado pelo governo brasileiro, o biodiesel tem forte apelo social. Pois propõe mecanismos fiscais para viabilizar o plantio. Além disso, o enquadramento social de projetos ou empresas produtoras de biodiesel permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES) e outras instituições financeiras, além de dar o direito à concorrência em leilões de compra de biodiesel. As indústrias produtoras também têm direito à desoneração de alguns tributos, mas devem garantir a compra da matéria-prima, preços pré-estabelecidos, oferecendo segurança aos agricultores familiares. Há, ainda, possibilidade dos agricultores familiares participarem como sócios ou quotistas das indústrias extratoras de óleo ou de produção de biodiesel, seja de forma direta, seja por meio de associações ou cooperativas de produtores (CAIXETA, 2009, COSTA, 2006).

3.3 Processos de produção do biodiesel

Embora seja possível a utilização direta de óleos vegetais nos motores, tal uso pode provocar alguns problemas de funcionamento, uma vez que estes óleos apresentam uma viscosidade elevada e baixa volatilidade, não permitindo uma combustão completa, gerando resinas. Desta forma, pode ocorrer à formação de depósitos nos injetores dos motores além da colagem dos anéis (AKBAR *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; SEBADELHE, 2008; COSTA, 2006; MADRAS *et al.*, 2004). A Figura 3.7 apresenta alguns problemas ocasionados pelo uso de óleos vegetais não reagidos em motores de combustão interna.



Figura 3.7. Acúmulo de carbono no motor entupimento do bico injetor provocado pelo uso de óleos vegetais não reagidos em motores de combustão interna. Fonte: Innocentini (2007) citado por Santos (2009).

Por estes fatores, são necessárias alterações químicas e/ou físicas nos óleos vegetais a fim de amenizar esses problemas (HAWASH *et al.*, 2009; COSTA, 2006). Os principais processos que alteram estas características são a diluição (misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil), a pirólise (craqueamento térmico), a microemulsificação (mistura co-solvente), a esterificação e a transesterificação (alcoólise), (ZANETTE, 2010; GUI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; ROSA, 2009; SANTOS, 2009; VENY *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; SEBADELHE, 2008; COSTA, 2006; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

3.3.1 Processo de transesterificação

Este processo, também conhecido com alcoólise, é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Consiste na reação de uma gordura ou de um óleo com um álcool, dando origem a uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol (YUNUS e SYAM, 2010; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; DABDOUB e BRONZEL, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; GOMES, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; ROSA, 2009; SANTOS, 2009; SILVA, 2009; VENY *et al.*, 2009; TAPANES *et al.*, 2008; COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2006; BUNYAKIAT *et al.*, 2006).

A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de álcoois, preferencialmente os de baixo peso molecular como: o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico (pentanol), sendo os mais estudados os álcoois metílico e etílico (YUNUS e SYAM, 2010; CAIXETA, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; SILVA, 2009; VENY *et al.*, 2009; CASTELLANELLI, 2008; ALBUQUERQUE, 2006; BUNYAKIAT *et al.*, 2006; MADRAS *et al.*, 2004).

De fato, o metanol é mais barato que o etanol anidro e possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil à separação entre o éster e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que, este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol. E vale salientar que, no Brasil, atualmente, a oferta de etanol é grande e disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol e abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar numa decisão. (ZANETTE, 2010; CAIXETA, 2009; TAPANES *et al.*, 2008; ALBUQUERQUE, 2006).

A transesterificação consiste em uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas. No primeiro passo, o triglicerídeo (TG) reage com álcool (ROH) formando diglicerídeo (DG) e monoéster de biodiesel ($R'CO_2R$), em seguida o diglicerídeo na presença de um álcool forma monoglicerídeo (MG) e monoéster de biodiesel e por final o monoglicerídeo reage com um álcool formando glicerina (GL) e monoéster de biodiesel (HAWASH *et al.*, 2009; TAPANES *et al.*, 2008; MADRAS *et al.*, 2004). As reações podem ser vista na Figura 3.8.

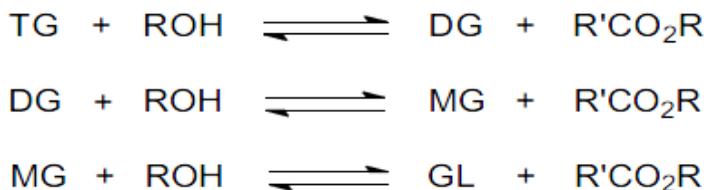


Figura 3.8. Etapas da reação de transesterificação. Fonte: Alves (2010).

No balanço final da reação formam-se três moléculas de éster para cada molécula de triglicerídeo. Sendo a transesterificação uma reação de equilíbrio é necessário um excesso de álcool para que a reação possa ocorrer no sentido direto (MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001), excesso esse que pode ser recuperado posteriormente. A Figura 3.9 representa genericamente a reação de transesterificação (BONOMETO *et al.*, 2009; SANTOS, 2009; SILVA, 2009; SEBADELHE, 2008; COSTA, 2006; SAKA e KUSDIANA, 2001).

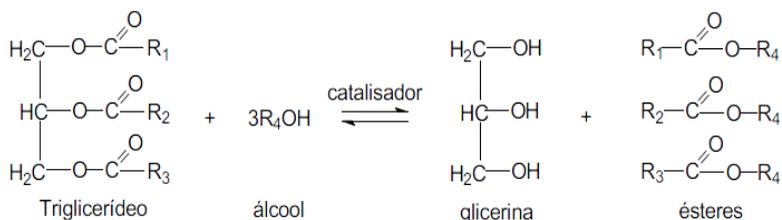


Figura 3.9. Reação de transesterificação. Fonte: Alves, 2010.

Após a reação de transesterificação a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de

ésteres, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (BONOMETO *et al.*, 2009; CASTELLANELLI, 2008; SEBADELHE, 2008; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001). A separação das fases pode ser visualizada na Figura 3.10 a seguir.

Após a separação entre as fases, o biodiesel deve ser purificado antes de sua utilização em motores (KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004). A glicerina pode ser recuperada e com isso aumentar a lucratividade do processo, além do que este co-produto apresenta um vasto campo na aplicação das indústrias químicas podendo ser utilizada, por exemplo, na fabricação de medicamentos, cosméticos, aditivos alimentícios e lubrificantes (SILVA, 2009).



Figura 3.10. Separação da glicerina e do biodiesel. Fonte: Albuquerque, 2006.

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada por catálise homogênea (ácida ou básica), ou heterogênea (química ou enzimática). Comercialmente, a rota prioritária de produção do biodiesel tem sido a catálise alcalina homogênea, sendo os catalisadores mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), sendo que o NaOH é mais barato e mais disponível no mercado. Em relação aos catalisadores ácidos, os mais utilizados são o H_2SO_4 e o ácido clorídrico (HCl), (YUNUS e SYAM, 2010; ZANETTE, 2010; BONOMETO *et al.*, 2009; CAIXETA, 2009; GLISIC e SKALA, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; TAPANES *et al.*, 2008; COSTA, 2006; ALBUQUERQUE, 2006; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

A transesterificação pode ocorrer também sem a utilização de catalisador, no caso utilizando fluídos supercríticos (WEN *et al.*, 2009; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001). As rotas empregadas para a transesterificação de óleos vegetais podem ser observadas na Figura 3.11.

Segundo Zanette (2010) principal limitação encontrada referente ao emprego de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel e que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempo de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo.

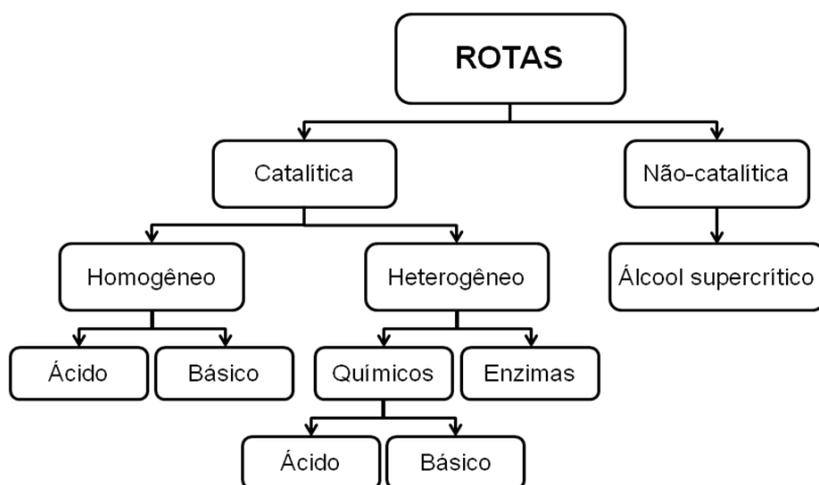


Figura 3.11. Potenciais rotas tecnológicas para a transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Santos, 2009.

O processo de transesterificação utilizando catalisadores tem um alto custo e consome uma grande quantidade de energia. Alguns catalisadores utilizados possuem um custo elevado, além da necessidade de se realizar a purificação dos ésteres obtidos e a separação da glicerina, dos catalisadores, reagentes, e produtos (HAWASH *et al.*, 2009; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004)

Outro problema de gasto de energia é em relação necessidade de um vigoroso processo de agitação do óleo com álcool, sendo necessário para potencializar a produção de biodiesel.

Segundo Madras *et al.* (2004) o processo de mistura pode ser melhorado com a adição de um éter de cadeia simples, que pode

promover a conversão completa em ésteres em menos de 15 minutos (min) de reação.

A dificuldade na separação do catalisador e/ou a impossibilidade de sua reutilização também são alguns problemas da transesterificação catalítica, desta forma a transesterificação não-catalítica se torna um processo interessante para a produção de biodiesel (HAWASH *et al.*, 2009; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004).

Segundo Silva (2009) o processo de transesterificação enzimática consiste no processo de modificação lipídica catalisada pelas lipases, enzimas obtidas predominantemente de bactérias, leveduras e fungos.

Segundo Zanette (2010) a produção de biodiesel utilizando enzimas ocorre em velocidade consideravelmente menor que a catálise química. Isso leva a necessidade do uso de grandes quantidades de catalisadores, o que aumenta os custos de produção.

Segundo Gomes (2009) a utilização de lipases isoladas e lipases imobilizadas como catalisadores vêm sendo uma das alternativas propostas na literatura para obtenção de altas conversões em ésteres. Porém, o alto custo destes catalisadores aliado à sua rápida desativação na presença de álcool tem inviabilizado o uso comercial.

Segundo Popiolski (2011) enfatiza que o ultrassom exerce efeito significativo sobre a transesterificação enzimática. Sendo que o processo de produção de biodiesel utilizando ultrassom vem como uma alternativa ao processo convencional de produção, uma vez que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo ultrassom aumentam a miscibilidade entre os reagentes, fornecem energia necessária para a reação, reduzem o tempo de reação, reduzem a quantidade de reagente e aumentam o rendimento e a seletividade da reação. Nas aplicações em enzimas o ultrassom tem mostrado um aumento na estabilidade e atividade catalítica da enzima.

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura, pela presença teores de água e ácidos graxos livres, pela pureza dos reagentes e pelo tempo de duração da reação. Estes parâmetros influenciarão principalmente na interação entre as fases álcool e triglicérides, na taxa de conversão e no rendimento em ésteres (YUNUS e SYAM, 2010; CAIXETA, 2009; GUI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; SILVA, 2009; WEN *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; SEBADELHE, 2008;

ALBUQUERQUE, 2006; COSTA, 2006; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004).

3.3.2 Processo de esterificação

A esterificação é uma reação que envolve a obtenção de ésteres e água (subproduto ou co-produto) a partir de alcoóis de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) e insumos ácidos como o esgoto sanitário, ácidos graxos e seus derivados (ZANETTE, 2010; CAIXETA, 2009; SANTOS, 2009; CASTELLANELLI, 2008; KUSDIANA e SAKA, 2004). A reação ocorre pela substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR) do álcool, havendo eliminação de água (CAIXETA, 2009). Tal reação pode ser catalisada por catalisadores ácidos, básicos além de enzimas (LEÃO 2009).

Pode-se observar através da Figura 3.9 que, enquanto na transesterificação utilizam-se três moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, a esterificação obedece a uma estequiometria de um mol de álcool para cada mol de ácido graxo, conforme Figura 3.12 a seguir (ZANETTE, 2010; CAIXETA, 2009).

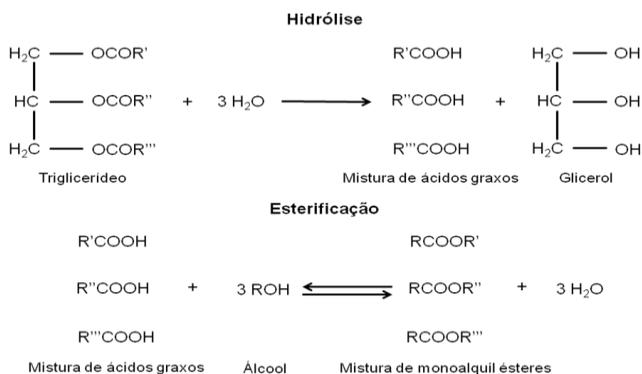


Figura 3.12. Esquema da reação de hidrólise de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos. Fonte: Santos (2009) com modificações.

A esterificação pode ser precedida da hidrólise inicial dos triglicerídeos, produzindo-se de uma mistura de ácidos graxos e glicerol. Posterior à hidrólise emprega-se o processo de esterificação para produção do biodiesel (CAIXETA, 2009; SANTOS, 2009). Segundo Gomes (2009) tal processo é denominado por hidroesterificação.

A reação de esterificação é um processo reversível, sendo que, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (LEÃO, 2009; SANTOS, 2009, KUSDIANA e SAKA, 2004).

A taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que incluem qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (LEÃO 2009; KUSDIANA e SAKA, 2004).

A esterificação não é o processo mais utilizado para a produção direta de biodiesel a partir de óleos vegetais, porém, pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres, quando o óleo vegetal utilizado apresenta acidez elevada (LEÃO 2009; SANTOS 2009).

3.3.3 Pirólise ou craqueamento térmico

Pirólise ou craqueamento térmico é um processo que consiste na conversão de uma substância em outra através do aquecimento, em pressão atmosférica ou na ausência de ar ou oxigênio. A quebra (*crack*) de moléculas de óleos vegetais ocorre em altas temperaturas (acima de 350 graus Celsius (°C)), na presença ou não de catalisadores, provocando o rompimento das moléculas dos triglicerídeos. Deste modo, há formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, tais como alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres, além de monóxido de carbono, dióxido de carbono e água (ROSA, 2010; CAIXETA; 2009; BONOMETO *et al.*, 2009; GOMES, 2009; SANTOS, 2009; MADRAS *et al.*, 2004).

Segundo Rosa (2010) os vários tipos de óleos vegetais conduzem a diferenças significativas em composição, quando estes são submetidos ao craqueamento térmico. Sendo que, os produtos da pirólise possuem baixa viscosidade, um alto número de cetano comparados aos óleos vegetais puros e possuem quantidades aceitáveis de enxofre e água. Porém, os produtos da pirólise possuem níveis inaceitáveis de cinzas e resíduos de carbono.

Segundo Caixeta (2009) o craqueamento apresenta desvantagens como à obtenção de compostos oxigenados no produto

final (os quais o tornam levemente ácido, podendo promover corrosão no motor) e a baixa seletividade (diminuindo sua eficiência).

3.3.4 Microemulsificação

Microemulsão pode ser definida como uma dispersão de equilíbrio coloidal de fluidos isotrópicos, claros translúcidos, termodinamicamente estáveis, formada por dois líquidos imiscíveis (óleo vegetal e álcool) e um fluido anfifílico iônico (co-surfactante) ou não. Uma das principais qualidades é que apresentam baixas viscosidades, porém o uso em longo prazo provoca a formação de coque, levando ao depósito de carbono no motor, dificultando seu uso em larga escala (ROSA, 2010; GOMES, 2009; SANTOS, 2009).

Segundo Silva (2007) as microemulsões podem ser classificadas em três tipos, de acordo com a polaridade da fase dispersa: microemulsões de óleo em água, de água em óleo e bicontínuas. Os Surfactantes ou tensoativos são compostos anfifílicos empregados na formação de meios organizados. Os co-surfactantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial, necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões.

3.4 Processo de extração supercrítica

Quando um composto é confinado em um espaço determinado, a fase líquida e o seu vapor coexistem em equilíbrio. Aquecendo-se o sistema, as propriedades intrínsecas (densidade, viscosidade, índice de refração, condutividade térmica, etc.) de ambos convergem para um mesmo ponto até serem idênticas. Este ponto é denominado ponto crítico, e nele acaba-se a interface vapor/líquido, pois a partir dele encontra-se uma única fase: a supercrítica. (SANTOS, 2009; CARRILHO *et al.*, 2001).

O ponto crítico e suas implicações contribuíram muito para o entendimento da relação entre um líquido e o seu vapor. A condensação ordinária de um vapor ou a evaporação de um líquido envolve uma descontinuidade entre as duas fases; todavia é possível passar de líquido a vapor, ou do vapor para o líquido, por um processo no qual a substância permanece perfeitamente homogênea. Assim, se um líquido sob alta pressão é aquecido acima de seu ponto crítico, e a pressão for reduzida isotermicamente até um valor baixo, a substância passará por imperceptíveis etapas do líquido para vapor (LANÇAS, 2002; CARRILHO *et al.*, 2001).

Em condições em que a pressão e a temperatura estiverem acima dos valores críticos, a substância é dita estar no estado supercrítico e seu emprego como solvente de extração confere à técnica o nome de Extração com Fluido Supercrítico (SFE, do inglês *Supercritical Fluid Extraction*). Caso uma delas (pressão ou temperatura) não estiver acima do valor crítico, a substância usualmente é referida como um fluido subcrítico (LANÇAS, 2002).

A ideia básica do tratamento supercrítico é a relação entre pressão e temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, tais como constante dielétrica, viscosidade, densidade e polaridade (SANTOS, 2009; DAMBISKI, 2007). O processo SFE teve início na Alemanha no final da década de 70, com o processo de descafeinação do café (PEDERSSETTI, 2008).

Segundo Williams (1981) citado por Pereira (2009) a extração com fluido supercrítico é definida como sendo uma operação unitária, onde são empregados solventes acima de seus pontos críticos para extraírem componentes solúveis de uma mistura.

De acordo com Lanças (2002) a extração supercrítica consiste em uma técnica analítica que emprega como solvente extrator um Fluido Supercrítico (FSC).

Tal técnica tem sido amplamente estudada em diversas áreas do conhecimento, tendo como destaque a sua utilização na extração de compostos de fontes naturais (PEREIRA, 2009).

Segundo Pederssetti (2008) o processo de extração supercrítico pode ser utilizado em produtos naturais e alimentos (descafeinação de café e chá; desodorização dos óleos e gorduras; remoção de óleo de batata chips; óleos e gorduras vegetais de sementes), em processamentos de hidrocarbonetos pesados (como na separação de frações do petróleo e na liquefação do carvão), regeneração do carvão ativado, adsorventes, catalisadores e filtros.

Nas últimas décadas o processo de extração supercrítica vem sendo utilizado com muito sucesso na obtenção de produtos de grandes interesses para os setores: alimentício, químico e farmacêutico, destacando-se pela rapidez do seu processo de extração e pela conservação dos constituintes da amostra (possibilidade de obter novos produtos sem resíduos tóxicos decorrentes do processo de extração, da não degradação dos princípios ativos, e com um elevado grau de pureza), (GIRARDI, 2010; SANTOS, 2009; PEDERSSETTI 2008).

Uma vantagem da extração com fluido supercrítico é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o

processo de extração, apenas pelo ajuste da pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado (PEREIRA, 2009).

Um dos maiores problemas concernente à implantação industrial desta técnica é em relação ao seu alto custo de investimento acoplado com o problema de segurança. Alguns solventes utilizados apresentam altas pressões críticas, altas temperaturas críticas além de serem inflamáveis, sendo assim, o processo necessita de equipamentos especiais que suportem tais pressões e temperaturas (ZANETTE, 2010; PEREIRA, 2009, SANTOS, 2009; WEN, 2009; MELO JUNIOR 2008; LANÇAS, 2002)

O processo de extração supercrítica de matrizes sólidas consiste das seguintes etapas: (1) dessorção dos compostos da matriz com (2) subsequente difusão dentro da matriz, (3) solubilização do soluto pelo fluido supercrítico (condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão) e (4) recuperação do soluto pela despressurização do extrator (PEREIRA, 2009; PEDERSSETTI, 2008).

Na extração supercrítica, o solvente (geralmente CO₂) é normalmente, fornecido ao sistema através de cilindros de solvente liquefeito, principalmente para uso em unidades em escala laboratorial. A pressão de operação, se superior à do cilindro, pode ser obtida por uma bomba e a temperatura de operação por um trocador de calor. Os componentes presentes na matriz do soluto são solubilizados pelo solvente no extrator e a mistura solvente/soluto é submetida a uma descompressão por uma válvula redutora de pressão e então o soluto é recolhido no separador. O vapor proveniente do separador pode ser recirculado e para que isso aconteça faz-se necessário apenas que ele seja condensado previamente (PEREIRA, 2009).

A Figura 3.13 apresenta um sistema experimental tradicional da extração com fluido supercrítico.

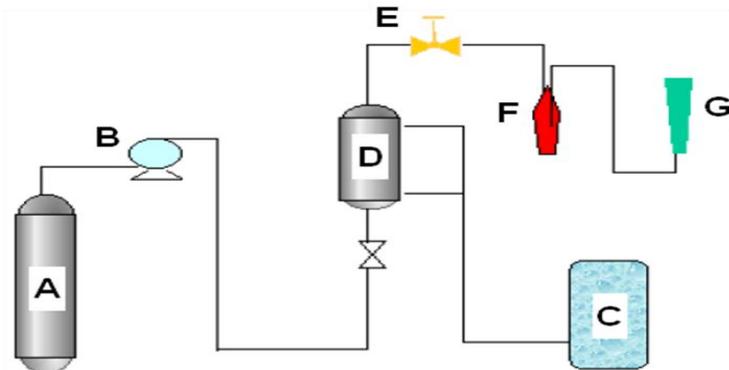


Figura 3.13. Sistema experimental tradicional da extração com fluido supercrítico onde: A – Cilindro de CO₂ (fluido supercrítico), B – Bomba de alta pressão, C – Banho de aquecimento, D – Extrator, E – Válvula micrométrica, F – Refinado, G – Rotâmetro. Fonte: Pereira, 2009.

Segundo Pereira (2009) a seleção das condições de operação depende da especificidade dos componentes da matriz sólida a serem extraídos. Diversos fatores tais como tamanho da partícula, área superficial, porosidade e umidade podem afetar os resultados na extração.

De acordo com Pederssetti (2008) o processo de extração supercrítica é dependente da temperatura, pressão, tamanho de partícula, velocidade superficial do fluido, densidade e natureza do solvente.

A eficiência na extração está relacionada com a capacidade do fluido supercrítico se difundir dentro da matriz sólida e solubilizar o componente de interesse (PEREIRA, 2009; PEDERSSETTI 2008). Para reduzir a resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de extração, se reduz o tamanho das partículas de modo a aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. Sendo que a redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito (PEREIRA, 2009).

Segundo Amorim (2002) citado por Pederssetti (2008) a solubilidade também tem grande importância no processo da extração, pois é ela que determina a quantidade máxima de soluto que pode ser solubilizada nas condições operacionais, ou seja, quanto maior for a solubilidade do soluto maior será a quantidade de produto extraído.

3.4.1 Fluídos supercríticos

A descoberta de que o aumento simultâneo na temperatura e na pressão de certas substâncias químicas aumentava sua solubilidade foi atribuída a Hannay e Hogard no encontro da Royal Society of London em 1879. Tais autores descobriram o grande poder de solvatação dos fluídos supercríticos quando estudaram a solubilidade de cloretos metálicos em etanol supercrítico. Sendo que mais tarde Buchner (1906) ampliou e melhor sistematizou tais experimentos (GIRARDI, 2010; LANÇAS, 2002; CARRILHO *et al.*, 2001)

Apesar da descoberta do grande poder de solubilização dos fluídos supercríticos ter ocorrido no final do século XIX, o uso desta propriedade em larga escala somente foi consolidada a partir da segunda metade do século XX, inicialmente com o nome de gases densos, fluídos pressurizados e, finalmente, fluídos supercríticos (LANÇAS, 2002; CARRILHO *et al.*, 2001).

Os fluídos supercríticos são qualquer fluído cujas condições de temperatura e pressão estão acima dos seus valores críticos, (temperatura crítica – T_c e pressão crítica – P_c) apresentando características físico-químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso (PEREIRA, 2009; ROSA, 2009; SANTOS, 2009; PEDERSSETTI, 2008; DAMBISKI, 2007; LANÇAS, 2002; CARRILHO *et al.*, 2001).

Sendo que a pressão crítica é definida como a pressão máxima na qual um líquido pode ser convertido a um vapor pelo aumento da temperatura. Analogamente, a temperatura crítica é considerada a temperatura máxima na qual um vapor pode ser convertido a um líquido pelo aumento da pressão (GIRARDI, 2010; PEDERSSETTI 2008; DAMBISKI, 2007; LANÇAS, 2002). Desta forma, acima do ponto crítico, variações de pressão e de temperatura não modificam a fase do fluído (GIRARDI, 2010; SANTOS, 2009; DAMBISKI, 2007).

Segundo Assis (2006) citado por Dambiski (2007) os fluídos supercríticos não são vapores nem líquidos, porém são compressíveis e comportam-se como um vapor. Em tais condições, o volume molar é o mesmo, quer a forma original tenha sido líquido ou vapor.

A Figura 3.14 mostra o diagrama de fases pressão em função da temperatura para uma determinada substância, onde em temperatura e pressão acima dos valores críticos, o sistema encontra-se em estado supercrítico.

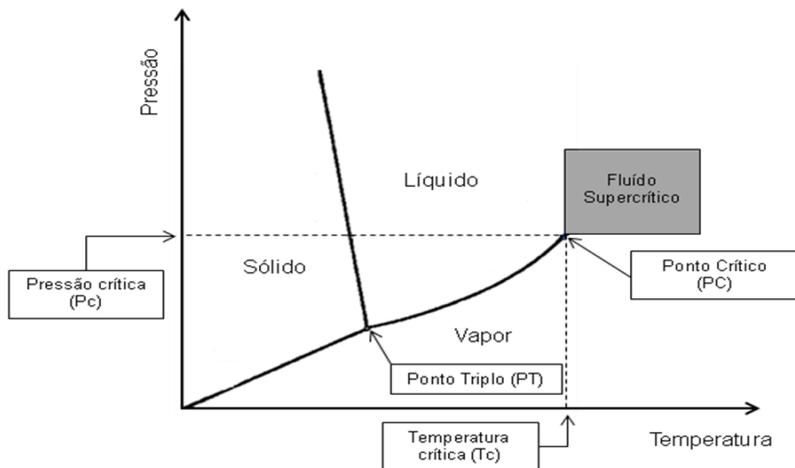


Figura 3.14. Diagrama de fases (vapor/sólido/líquido/fluido supercrítico). Fonte: Adaptado de Dambiski, 2007.

Segundo Lanças (2002), na prática o estado supercrítico é obtido através de um aumento simultâneo da temperatura e da pressão de uma substância (ou mistura de substâncias) de forma a modificar o estado de agregação entre suas moléculas.

Segundo Carrilho *et al.* (2001) qualquer composto termicamente estável pode ser submetido às suas condições supercríticas e, portanto, servir como fase móvel. Na prática, são feitas outras considerações tais como poder de solvatação, seletividade, estabilidade térmica do solvente e do soluto nas condições supercríticas, além de problemas mecânicos com o aumento demasiado da pressão.

O princípio do tratamento com fluido supercrítico está no efeito da relação entre a pressão e a temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, tais como a densidade, viscosidade, constante dielétrica e a polaridade (DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004).

Existe um relacionamento direto entre a densidade de um fluido supercrítico e seu poder de solvatação a qual, devido à sua alta compressibilidade, é extremamente dependente da pressão (ROSA, 2009; SANTOS, 2009; PEDERSSETTI 2008; LANÇAS, 2002; CARRILHO *et al.* 2001).

As propriedades físico-químicas de um fluido supercrítico são intermediárias àquelas dos vapores ou dos líquidos e, muitas vezes, se aproximam às melhores características de cada um como, por exemplo,

o alto poder de solvatação de um líquido e o alto poder de penetração de um vapor (GIRARDI, 2010; LIM *et al.*, 2010; ROSA, 2009; DAMBISKI, 2007; CARRILHO *et al.*, 2001).

No estado supercrítico a densidade do fluido é maior que a dos vapores e muito próxima a dos líquidos e a viscosidade do fluido é menor que a dos líquidos sendo bem próxima à dos vapores. Por sua vez, a tensão superficial e a difusividade são próximas dos valores dos vapores, com isso o fluido supercrítico apresenta boas características, como uma boa penetrabilidade, o que melhora as propriedades de transporte do solvente e faz com que limitações de transferência de massa em reações químicas sejam minimizadas quando comparadas com reações em fase líquida (ROSA, 2009; SANTOS, 2009; PEDERSSETTI 2008; DAMBISKI, 2007; CARRILHO *et al.* 2001).

Em relação à constante dielétrica, esta propriedade também sofre alterações quando a substância atinge o estado supercrítico. Assim, o dióxido de carbono, por exemplo, substância cuja constante dielétrica em condições normais de temperatura e pressão faz com que tenha comportamento similar a solventes apolares como o pentano, em elevadas pressões possui constante dielétrica similar a de solventes polares em condições normais (LANÇAS, 2002).

Estas alterações na densidade, viscosidade e constante dielétrica fazem com que o poder de solvatação e, como consequência, o poder de solubilização sejam alterados, propriedades estas as quais se tornam uma importante ferramenta analítica (GIRARDI, 2010; LIM *et al.*, 2010; ROSA, 2009; SANTOS, 2009; PEDERSSETTI 2008; DAMBISKI, 2007; LANÇAS, 2002; CARRILHO *et al.* 2001). A combinação dessas propriedades das fases líquida e gasosa pode ser extremamente vantajosa para a utilização dos fluidos supercríticos como solventes (LIM *et al.*, 2010; ROSA, 2009). Na Tabela 3.3 é apresentada uma comparação entre algumas propriedades físicas do vapor, líquido e fluido supercrítico.

Tabela 3.3. Propriedades físicas e de transporte associados a diferentes estados do fluido.

Propriedades	Líquido	Supercrítico	Vapor
Densidade (g/cm^3)	1,0	0,2 – 0,9	0,001
Viscosidade (cp)	0,5 – 1	0,05 – 0,1	0,01
Difusividade (cm^2/s)	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}

Fonte: ROSA (2009).

Algumas características são primordiais para a escolha do fluido, pois ajudam na escolha do mais adequado ao processo, como: a viabilidade técnica (propriedades críticas), toxicidade (ser atóxico para os trabalhadores na indústria e nos produtos finais), ter custo baixo, alto poder de solvatação, disponibilidade, de fácil separação do produto e a alta pureza (GIRARDI, 2010; PEDERSSETTI, 2008; MADRAS *et al.*, 2004; CARRILHO *et al.*, 2001).

De todos os fluidos possíveis utilizados em extrações supercríticas, o dióxido de carbono é o mais empregado devido apresentar vantagens como ser atóxico, seguro, de fácil remoção do produto, ter baixo custo, não é inflamável e por apresentar características críticas moderadas ($T_c = 31\text{ °C}$ e $P_c = 7,38\text{ MPa}$), (GIRARDI, 2010; PEDERSSETTI, 2008).

Segundo Pederssetti (2008) e Madras *et al.* (2004) o CO_2 quando utilizado na extração de óleos demonstra boa solubilidade devido à baixa polaridade, não alterando as propriedades nutricionais do óleo produzido, não deixando resíduos de solventes, e de fácil separação, necessitando apenas da redução da pressão.

Segundo Pederssetti (2008) a solubilidade do produto desejado em solventes supercríticos é um dado de fundamental importância para a escolha do solvente, determinação dos rendimentos, dimensionamento e otimização do processo de extração.

A Tabela 3.4 apresenta as propriedades críticas de alguns solventes.

Tabela 3.4. Propriedades críticas de alguns solventes.

Solvente	Peso molecular (g/mol)	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (MPa)	Densidade (g/cm³)
Dióxido de carbono	44,01	31	7,38	0,469
Água	18,02	374,15	22,12	0,348
Metano	16,04	- 82,75	4,60	0,162
Etano	30,07	32,15	4,87	0,203
Propano	44,09	96,65	4,25	0,217
Metanol	32,04	239,45	8,09	0,272
Etanol	46,07	240,75	6,14	0,276
Acetona	58,08	234,95	4,70	0,278

Fonte: Adaptado de WEN (2009).

3.4.2 Produção de biodiesel em meio supercrítico

A reação de transesterificação utilizando catalisadores, principalmente os convencionais, como bases ou ácidos, apresenta algumas desvantagens, tais como: tempo de reação relativamente alto; impossibilidade de reutilização do catalisador; dificuldade na separação do catalisador, sensibilidade à água e aos ácidos graxos livres. A presença de água e os ácidos graxos, no caso da utilização de catálise básica, podem reagir com o catalisador causando a saponificação dos ésteres e consumindo o catalisador, fazendo com que a eficiência da reação de transesterificação diminua (HAWASH *et al.*, 2009; DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

Uma alternativa a estes problemas é a reação de transesterificação não-catalítica usada para sintetizar biodiesel através de óleos vegetais com álcool supercrítico, ou seja, álcool submetido a altas temperaturas e pressões (YUNUS e SYAM, 2010; HAWASH *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2009; DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004).

Segundo Madras *et al.* (2004) e Saka e Kusdiana (2001) reações de transesterificação utilizando metanol e etanol supercrítico, catalisadores não são necessários, e as conversões em biodiesel são ótimas em curtos prazos de tempo, entre dois a quatro minutos.

Comparada com o processo convencional de produção de biodiesel, onde são usados catalisadores químicos ou enzimáticos, a técnica empregando fluido supercrítico apresenta uma série de vantagens como: não utilização de catalisador, propicia uma maior solubilidade entre as fases heterogêneas (óleo/álcool), proporciona uma melhor e simplificada purificação e separação dos produtos da reação, apresenta baixos tempos de reação e altas taxas de produção de biodiesel (ZANETTE, 2010; HAWASH *et al.*, 2009; SANTOS, 2009; WEN *et al.*, 2009; DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

Segundo Hawash *et al.* (2009) os parâmetros que controlam ou afetam a taxa de conversão desta tecnologia são a razão molar de álcool e óleo, a temperatura bem como a pressão utilizados.

No método supercrítico podem ser usadas matérias-primas de baixa qualidade, pois o sistema não é sensível à presença de água e/ou de ácidos graxos livres, não influenciando no rendimento da reação. Tais aspectos são altamente interessantes uma vez que permitem eliminar etapas de pré-tratamento da matéria-prima, além de possibilitar a

utilização de uma grande variedade de reagentes na reação supercrítica (ZANETTE, 2010; HAWASH *et al.*, 2009; SANTOS, 2009; DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004).

Segundo Kusdiana e Saka (2004) a presença de água afeta positivamente a formação de ésteres metílicos (biodiesel) utilizando metanol em estado supercrítico. Comparando com o método de catálise alcalina, o método supercrítico utilizando metanol proporciona altos rendimentos através da esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo. Segundo esses autores, a água certamente age como um catalisador ácido, sendo mais forte que o próprio metanol.

A água tem a capacidade de dissolver solutos polares e não polares com ajuste de sua constante dielétrica. Desta forma, ela pode solubilizar muitos compostos orgânicos não polares incluindo muitos hidrocarbonetos a uma temperatura acima de 250 °C. Sendo que, em temperaturas entre 280 a 350 °C é rica em produtos iônicos. Ao se misturar com o metanol (polar), tal mistura apresenta propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas simultaneamente. Isto explica a alta taxa de conversão em ésteres quando se utiliza metanol supercrítico com matéria-prima com alto teor de umidade (KUSDIANA e SAKA, 2004).

O teor de umidade também facilita a separação dos produtos (biodiesel e glicerina), pois a glicerina é mais solúvel em água do que no metanol utilizado no processo. A Figura 3.15 relaciona a produção de biodiesel metílico em três diferentes processos de transesterificação com o teor de água da matéria-prima.

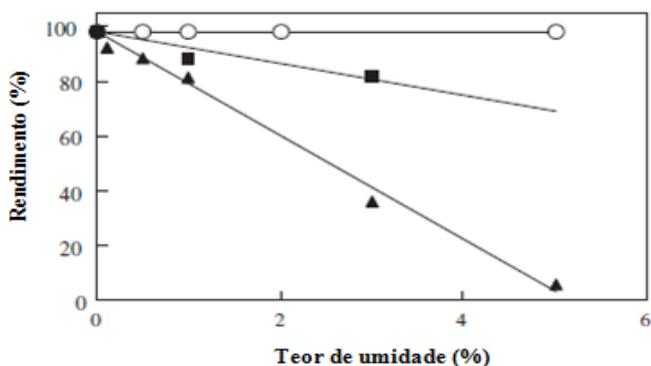


Figura 3.15. Rendimento em ésteres metílicos (%) em função do teor de umidade (%) em três diferentes processos de transesterificação. Legenda: (○) metanol supercrítico; (■) catálise alcalina; (▲) catálise ácida. Adaptado de Kusdiana e Saka, 2004.

Como pode ser observado o processo de transesterificação utilizando metanol em estado supercrítico não é influenciado pelo teor de umidade presente na matéria-prima. Já o processo de transesterificação utilizando catalisadores alcalinos e ácidos, o teor de umidade tem uma grande influência no rendimento de biodiesel metílico (KUSDIANA e SAKA, 2004).

Em outro trabalho Saka e Kusdiana (2001) obtiveram altas conversões em biodiesel metílico, utilizando óleo de colza com teores de umidade de 10 %, 18 %, 25 % e 35 % e metanol em estado supercrítico, com um tempo de reação de apenas 4 minutos.

Segundo Kusdiana e Saka (2004), os ácidos graxos livres contidos no óleo são efetivamente convertidos em ésteres metílicos (biodiesel) quando se emprega metanol em estado supercrítico. Diferentemente do método de catálise alcalina, no qual a presença de ácidos graxos livres provoca a formação de sabões, no método supercrítico isto não ocorre, pois não há utilização de catalisador.

Segundo Saka e Kusdiana (2001) e Kusdiana e Saka (2004), o metanol em estado supercrítico além de atuar como reagente age como um catalisador ácido, reforçando simultaneamente a transesterificação dos triglicerídeos e a esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo.

A Figura 3.16 relaciona a produção de biodiesel metílico em três diferentes processos de transesterificação com o teor de ácidos graxos livres presente na matéria-prima.

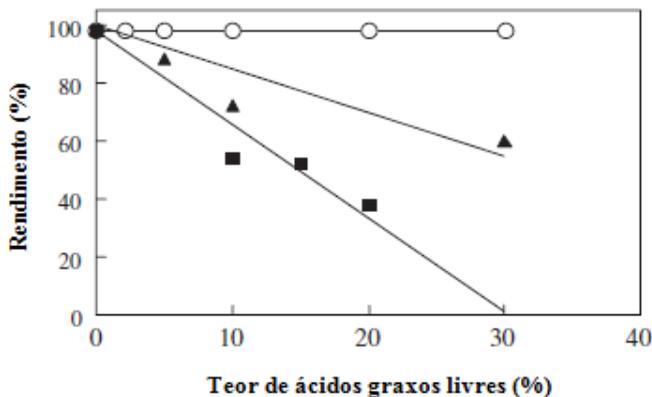


Figura 3.16. Rendimento em ésteres metílicos (%) em função do teor de ácidos graxos livres (%) em três diferentes processos de transesterificação. Legenda: (○) metanol supercrítico; (■) catálise alcalina; (▲) catálise ácida. Adaptado de Kusdiana e Saka, 2004.

Como pode ser observado o processo de transesterificação utilizando metanol em estado supercrítico não é influenciado pelo teor de ácidos graxos livres presente na matéria-prima. Já o processo de transesterificação utilizando catalisadores alcalinos e ácidos, o teor de ácidos graxos livres tem uma grande influência no rendimento de biodiesel metílico. Observa-se que para a catálise ácida, em uma reação utilizando óleo com aproximadamente 20 % de ácidos graxos livres, tem-se uma redução cerca de 50 % na produção de ésteres metílicos. E para a catálise alcalina essa redução chega aproximadamente 65 % (KUSDIANA e SAKA, 2004).

Desta forma, a eliminação do pré-tratamento da matéria-prima reduz consideravelmente os custos de uma planta de biodiesel. Isto faz com que, do ponto de vista econômico, o processo de transesterificação supercrítica possa competir com os processos tradicionais de transesterificação que usam catalisadores tanto alcalinos como ácidos (HAWASH *et al.*, 2009; DAMBISKI, 2007; KUSDIANA e SAKA, 2004; MADRAS *et al.*, 2004; SAKA e KUSDIANA, 2001).

A Tabela 3.5 apresenta algumas variáveis entre os diferentes tipos de processos de produção de biodiesel.

Tabela 3.5. Comparação de processos para produção de biodiesel.

Variável	Catálise Homogênea	Catálise Heterogênea	Catálise Enzimática	Metanol Supercrítico
Tempo de reação	0,5 – 4 h	0,5 – 3 h	1 – 8 h	2 – 6 min
Condições de reação	1 bar 30 – 65 °C	1 a 50 bar 30 – 200 °C	1 a 100 bar 30 – 45 °C	> 80 bar > 250 °C
Rendimento	Altos	Altos	Moderados e altos	Altos
Catalisador	Ácido ou básico	Óxidos e carbonatos	Lípases	Não
Remoção para purificação	Álcool, catalisador	Álcool	Álcool	Álcool
Desperdício	Água	Não	Não	Não
Purificação da glicerina	Baixo	Moderado	Moderado	Alto
Processo	Complicado	Complicado	Complicado	Simples

Fonte: SANTOS (2009).

Como evidenciado na Tabela 3.5 os processos catalíticos possuem um tempo de reação muito superior ao processo supercrítico. Isto se deve principalmente ao fato de que nos processos catalíticos o sistema composto pelo óleo e pelo álcool possui um tempo de reação inicial bem demorado, por causa do problema de polaridade entre o óleo e o álcool, por isso o uso do catalisador se torna importante. Já no processo supercrítico pelo fato de se empregar altas temperaturas e altas pressões esse tempo inicial de reação é reduzido drasticamente (SAKA e KUSDIANA, 2001).

A constante dielétrica do metanol tende a decrescer no estado supercrítico e a solubilidade do óleo no metanol forma uma única fase do sistema óleo/metanol. Segundo Ma (1998) citado por Saka e Kusdiana (2001) a solubilidade dos triglicerídeos no metanol aumenta a uma taxa de 2 a 3 % por 10 °C no aumento da temperatura de reação.

Segundo Saka e Kusdiana (2001) comparando com os processos catalíticos, além da purificação do biodiesel ser bem mais simples e ambientalmente correta, os ésteres produzidos por este processo são basicamente iguais aos obtidos pelo método convencional, com o uso de um catalisador básico, sendo que o método do metanol supercrítico, geralmente, alcança um maior rendimento. O maior rendimento neste processo pode estar relacionado à conversão de ácidos graxos livres em ésteres metílicos a partir da reação de esterificação, já no processo comum, estes compostos são saponificados pelo catalisador alcalino. Tais autores evidenciaram que o tratamento supercrítico a uma temperatura de 350 °C, a uma pressão 43 MPa, tempo reacional de 4 minutos e uma relação molar de 1: 42 de óleo de colza e metanol era a condição ótima para que ocorresse a transesterificação para formação do biodiesel.

Segundo Wen *et al.* (2009) a utilização de fluídos supercríticos tem se mostrado uma técnica promissora para a produção de biocombustíveis futura em larga escala, principalmente para a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais.

A seguir são descritos os materiais e métodos utilizados neste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para o desenvolvimento dos experimentos de caracterização da semente e do óleo de pinhão-manso, bem como dos experimentos de obtenção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico. Também serão apresentadas as metodologias para o cálculo do balanço energético do processo.

4.1 Obtenção das sementes de pinhão-manso

As sementes de pinhão-manso utilizadas neste trabalho para o processo de produção de biodiesel supercrítico e demais análises, foram doadas pela empresa Biotins Energia com sede no município de Paraíso do Tocantins-TO. A empresa conta com uma área plantada de aproximadamente dois mil hectares (ha), na fazenda Bacaba, situada na rodovia TO 080 Paraíso/Caseara, km 99, entre Marianópolis e Caseara no Estado do Tocantins. A localização do município de Caseara pode ser observada através da Figura 4.1 a seguir.



Figura 4.1. Localização do município de Caseara onde se encontra a plantação de pinhão-manso.

Os arbustos de pinhão-manso dos quais foram coletados os frutos possuíam espaçamento de 3 m × 2 m e não foram irrigados e nem receberam adubação química ou orgânica. Os frutos foram coletados no

período chuvoso entre os meses de outubro de 2009 a abril de 2010 (safra 2009/2010). As sementes, após os frutos terem sido descascados, foram deixadas ao sol para secarem e posteriormente, embaladas em *big bag* sob condições ambientes de climatização.

4.2 Procedimentos laboratoriais

Os experimentos deste trabalho foram realizados no LEDBIO/UFT – Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis da Universidade Federal do Tocantins em Palmas-TO e no LCP/UFSC – Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina em Florianópolis-SC.

4.2.1 Caracterização da semente de pinhão-mansó

As sementes de pinhão-mansó foram caracterizadas quanto ao teor de umidade, teor de cinzas e quanto a sua acidez, conforme metodologias descritas a seguir.

4.2.1.1 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade de uma amostra é representado pela perda de peso em forma de vapor através da aplicação de calor sob condições controladas, sendo que tal teor é expresso em % (porcentagem).

Determinou-se o teor de umidade das sementes de pinhão-mansó pelo método citado nas Regras para Análise de Sementes, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento de 2009 (BRASIL, 2009). Devido à inexistência de metodologia para análise do teor de umidade de sementes de pinhão-mansó, adotou-se a descrita para a mamoneira (*Ricinus communis* L.) e em triplicata.

Inicialmente as sementes de pinhão-mansó foram trituradas em minitriturador (marca Marconi, modelo MA 630/01 com 500 watts de potência (W)). Logo depois, o material triturado foi colocado na parte superior do conjunto de peneiras granulométricas (tamises) da marca Bertel, com as seguintes aberturas 4,00 mm; 1,70 mm; 600 micrometros (μm) e 355 μm . Em seguida as peneiras foram levadas ao agitador eletromagnético (marca Bertel, modelo 220 Volts (V) e 300 W), vibrando no módulo de número cinco por um tempo de cinco minutos. Após o decorrido tempo, o material contido em cada peneira foi acondicionado em saco plástico com fechamento tipo *zip bag*, para evitar a entrada de umidade e então determinar o teor de umidade

posteriormente. Também foram utilizadas sementes inteiras, somente com uma pequena rachadura provocada por um pistilo, e sementes cortadas ao meio, sendo que para o corte das sementes foi utilizada uma faca simples.

As peneiras e o agitador eletromagnético podem ser visualizados através da Figura 4.2 a seguir.

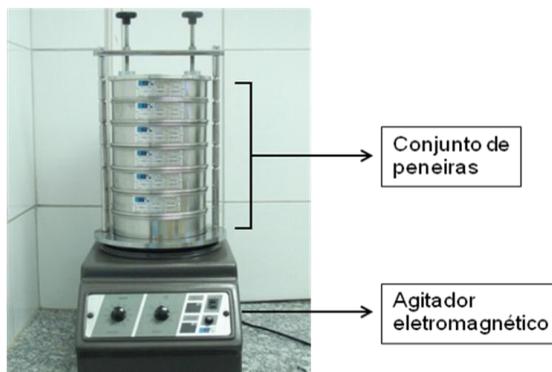


Figura 4.2. Peneiras sobre o agitador eletromagnético (Ledbio/UFT, 2011).

O procedimento para determinação do teor de umidade foi realizado da seguinte forma. Inicialmente os recipientes (cadinhos) previamente limpos e identificados foram levados para estufa (marca Brasdonto, modelo 220 V, 800 W) a 105 °C por 30 minutos. Após tal período foram colocados em dessecador, contendo sílica gel, para resfriamento até temperatura ambiente. Posteriormente foram pesados com auxílio de uma balança analítica eletrônica (marca Bioprecisa, modelo FA 2104N, com capacidade máxima de 210 g e leitura mínima de 0,001 g), então anotou-se o peso. Tal procedimento foi realizado até que o peso dos recipientes permanecesse constante. Em seguida, 10 g de cada amostra foram colocadas nos recipientes com cuidado para se ter uma distribuição uniforme e levadas para estufa a 105 °C, a contagem somente foi iniciada no momento em que a estufa atingiu a temperatura indicada. As amostras foram mantidas na estufa por um período de 24 horas (h), depois levadas ao dessecador para esfriarem. Após o resfriamento foram então pesadas e os seus pesos anotados. O procedimento foi realizado até que o peso das amostras permanecesse constante. Ao final, subtraíram-se o peso dos recipientes secos do peso dos recipientes com amostras secas encontrando somente a massa das amostras secas.

Então, o teor de umidade foi calculado através da seguinte Equação:

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \{(mAU - mAS) \div mAU\} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

mAU = Massa da Amostra Úmida;

mAS = Massa da Amostra Seca.

4.2.1.2 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas de uma amostra é a porção de sólidos restantes, quando esta sofre aquecimento a 550 °C (a matéria orgânica é oxidada permanecendo somente o material inorgânico) durante um determinado tempo, sendo expresso em porcentagem.

Determinou-se o teor de cinzas das sementes de pinhão-manso pela metodologia citada nos Métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz e em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Tal escolha se deve ao fato da dificuldade de se encontrar ou da inexistência de metodologia para análise do teor de cinzas de sementes de pinhão-manso.

O teor de cinzas da semente de pinhão-manso foi determinado para diferentes granulometrias sendo que o processo de trituração e separação dos diferentes tamanhos de partículas foi realizado de acordo com o descrito no item 4.2.1.1.

Inicialmente, os recipientes (cadinhos) foram submetidos à queima em forno mufla (Marca Fornitec, modelo F 1 DM e 2200 W) a uma temperatura de 550 °C por uma hora. Decorrido o tempo, deixou-se que a temperatura diminuísse a 150 °C e então os recipientes foram transferidos para um dessecador onde permaneceram aproximadamente por 30 minutos até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida foram pesados e seus pesos anotados. O procedimento foi realizado até que o peso dos recipientes permanecesse constante. Após este procedimento cinco gramas de cada amostra foram adicionadas aos recipientes de forma uniforme e levadas para mufla a 550 °C por uma hora. Terminado o prazo deixou-se que a temperatura da mufla diminuísse a 150 °C e então os recipientes foram transferidos para um dessecador para esfriarem. Após terem sido resfriados os recipientes contendo a massa de cinzas das amostras foram pesados e seus pesos anotados. O procedimento de queima das amostras foi realizado até o peso constante

das mesmas. Ao final, subtraíram-se o peso dos recipientes vazios do peso dos recipientes com amostras de cinzas, desta forma encontrando a massa de cinzas.

Então, o teor de cinzas foi calculado através da seguinte Equação:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = (\text{mCF} \div \text{mIA}_c) \times 100 \quad (4.2)$$

Onde:

mCF = Massa de cinzas final;

mIA_c = Massa inicial da amostra utilizada na determinação do teor de cinzas.

4.2.1.3 Determinação da acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na apreciação do estado de conservação de um produto. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons de hidrônio (H₃O⁺). Os métodos de determinação da acidez podem ser os que avaliam a acidez titulável ou fornecem a concentração de íons de hidrônio por meio do pH. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular com soluções básicas padronizadas (geralmente soluções de NaOH ou KOH) a acidez do produto ou de soluções aquosas ou alcoólicas do produto e, em certos casos, os ácidos graxos obtidos dos lipídios (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Para determinação da acidez da semente de pinhão-manso foi utilizada a metodologia citada nos Métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz e em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Tal escolha se deve ao fato da dificuldade em obter metodologia para análise da acidez de sementes de pinhão-manso.

A acidez foi determinada para amostras de sementes de pinhão-manso secas (SPMS) e úmidas (SPMU). O processo de secagem foi realizado em estufa a 105 °C por seis horas, depois as sementes foram colocadas em dessecador para esfriarem e em seguida armazenadas para serem utilizadas posteriormente.

A determinação da acidez das amostras de sementes de pinhão-manso consistiu nos seguintes passos. Inicialmente foi realizada a neutralização de um branco titulando com solução de NaOH a 0,1 mol por litro (mol/l). Em seguida as sementes foram maceradas com ajuda de um almofariz e um pistilo. Transferiram-se dois gramas da amostra para

um erlenmeyer de 250 mililitros (ml) contendo 50 ml de etanol absoluto para dissolver a amostra. Logo depois foram adicionadas duas gotas de solução isopropanólica de fenolftaleína 1 % e então realizada a titulação com a solução de NaOH.

O ponto final da titulação correspondeu ao surgimento de uma coloração levemente rosa que persistiu por aproximadamente 30 segundos (s). O volume gasto foi registrado e usado para calcular a acidez no final do procedimento.

A acidez foi calculada através da seguinte Equação:

$$\text{ms}_{\text{acidez}} \times \text{c}_{\text{NaOH}} = \frac{[\text{PM}_{\text{NaOH}} \times \text{N}_{\text{NaOH}} \times (\text{VS}_{\text{NaOH}} - \text{VB}_{\text{NaOH}}) \times 100]}{4.3}$$

Onde:

PM_{NaOH} = Peso molecular do NaOH (39,9971 g/mol);

N_{NaOH} = Concentração molar do NaOH (0,1 mol/l);

VS_{NaOH} = Volume de NaOH gasto na titulação da amostra (semente);

VB_{NaOH} = Volume de NaOH gasto na titulação da amostra branco (0,15 ml);

$\text{ms}_{\text{acidez}}$ = Massa em g da amostra, usada inicialmente na acidez (2 g semente);

c_{NaOH} = correção para solução de NaOH 0,1 mol/l (10).

4.2.2 Extração e caracterização do óleo de pinhão manso

A extração do óleo de pinhão-manso foi realizada com extrator tipo soxhlet calculando-se posteriormente o teor de óleo (rendimento da extração) presente na semente. O óleo extraído foi caracterizado determinando as seguintes propriedades: densidade, densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de acidez, índice de saponificação e composição química em termos de ácidos graxos. As metodologias são descritas a seguir.

4.2.2.1 Extração do óleo de pinhão-manso em soxhlet utilizando hexano

A extração por solvente é uma operação unitária a qual os componentes contidos em uma matriz sólida são extraídos dissolvendo-os em um solvente líquido, neste trabalho foi utilizado o hexano (marca Cromoline, lote 31747/11). Tal solvente orgânico foi utilizado por ser

mais seletivo, possuir ponto de ebulição baixo, e ser imiscível em água evitando misturas azeotrópicas.

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado (DIC) em um esquema fatorial 2×6 com 3 repetições onde foram utilizadas sementes secas e úmidas (teor de umidade) em seis diferentes granulometrias: sementes inteiras - SPMint (que mediam entre 1,5 a 2 cm de comprimento) com uma pequena rachadura, sementes cortadas ao meio - SPMmeio (que mediam entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas, SPMm05 - com partículas maiores que 4,00 mm e menores que 0,75 cm (mesh 5), SPMm10 - partículas maiores que 1,70 mm e menores que 4,00 mm (mesh 10), SPMm28 - partículas maiores que 600 μm e menores que 1,70 mm (mesh 28) e SPMm42 - com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm (mesh 42).

O processo de trituração e separação dos diferentes tamanhos de partícula foi realizado de acordo com o descrito no item 4.2.1.1. O processo de secagem foi realizado em estufa a 105 °C por seis horas, depois as amostras foram colocadas em dessecador para esfriarem e em seguida armazenadas para serem utilizadas na extração.

A extração do óleo de pinhão-manso foi realizada de acordo com a metodologia citada por Akbar *et al.* (2009) com modificações. Os passos do procedimento de extração foram os seguintes: inicialmente pesou-se 10 g de amostra de semente de pinhão-manso em papel filtro, e então estes foram colocados no extrator tipo soxhlet. Em um balão volumétrico de 250 ml foram adicionados 200 ml de hexano (solvente), os quais foram aquecidos por uma manta aquecedora (marca Fisaton, modelo 22, 135 W), a uma temperatura de aproximadamente 70 °C ficando sob refluxo contínuo por quatro horas.

Após o determinado tempo para a extração o balão contendo a amostra de óleo extraído mais o excesso de hexano foi direcionado para um sistema de separação o qual era composto por um rotaevaporador (marca Fisaton, modelo 802 e 80 W) e um banho-maria (Marca Fisaton, modelo 220 V e 1200 W). O rotaevaporador funcionou a 90 rotações por minuto (rpm) e o banho-maria a uma temperatura de 70°C. Este procedimento permitiu a separação do óleo extraído do solvente (hexano) utilizado.

4.2.2.2 Determinação do teor de óleo das sementes de pinhão-manso

Após as amostras terem sido rotaevaporadas estas foram transferidas para béqueres de 50 ml e levadas para estufa a 70 °C por

uma hora. Tal procedimento foi realizado para retirar qualquer resquício de solvente. Ao final do tempo determinado, as amostras foram colocadas em dessecador para esfriarem a temperatura ambiente e então pesadas. O processo de secagem das amostras de óleo foi realizado três vezes. Ao final subtraíram os pesos dos béqueres pelos pesos dos béqueres com amostras de óleos obtendo desta forma somente as massas dos óleos.

Então, o teor de óleo foi calculado através da seguinte Equação:

$$\text{Teor de óleo (\%)} = (\text{mOE} \div \text{mIAS}) \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

mOE = Massa do óleo extraída;

mIAS = Massa inicial da amostra de semente (antes da extração).

Com os dados dos teores de óleo realizou-se a análise de variância para as condições de granulometria, teor de umidade e da interação granulometria e teor de umidade utilizando o programa *Assistat* Versão 7.6 beta, sendo aplicado o teste F de probabilidade. As médias foram então comparadas utilizando o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4.2.2.3 Determinação da densidade e da densidade relativa

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

A densidade relativa consiste na razão entre duas densidades, sendo o denominador a de uma substância tomada como padrão ou referência. Como substância padrão, geralmente usa-se a água. Neste trabalho foi utilizada como padrão a densidade da água a 25 °C (0,997044 g/cm³).

Determinou-se a densidade relativa pela metodologia citada nos Métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O método determina a razão da massa da amostra em relação à da água por unidade de volume a 25 °C e é aplicável a todos os óleos e gorduras líquidas.

A densidade relativa foi determinada apenas para as duas amostras de óleo que obtiveram maior rendimento. Tal determinação foi realizada em triplicata utilizando picnômetro de 25 ml.

O procedimento para se determinar a densidade relativa consistiu nos seguintes passos. Inicialmente pesou-se o picnômetro vazio, previamente lavado e seco, anotando-se o peso. Posteriormente, completou-se o picnômetro com água destilada, tampou e o colocou em banho-maria, mantendo o conjunto imerso na temperatura de 25 °C por 30 minutos. Após este tempo, retirou o picnômetro do banho, o enxugou com cuidado evitando o manuseio excessivo, então o pesou com a alíquota de água a 25 °C. Ao final, subtraiu-se o peso do picnômetro vazio pelo peso do picnômetro contendo a amostra de água a 25 °C, encontrando-se a massa de água na temperatura determinada. Este procedimento foi realizado para se obter o volume de calibração do picnômetro.

Sendo calculado através da seguinte Equação:

$$\text{Volume de calibração do picnômetro} = m_{\text{H}_2\text{O}} \div \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.5)$$

Onde:

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ = Massa da água a 25 °C;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = Densidade da água a 25 °C (valor de utilizado no cálculo: 0,997044 g/cm³).

Posteriormente a calibração, o picnômetro foi novamente lavado e seco. Sendo preenchido cuidadosamente com a amostra de óleo para prevenir a formação de bolhas de ar. Foi tampado e colocado em banho-maria a 25 °C por 30 minutos. Após o tempo determinado foi retirado e o óleo que havia escorrido pela lateral do recipiente foi removido. Desta forma, pesou-se o picnômetro com a amostra de óleo a 25° C. Ao final, subtraiu-se o peso do picnômetro vazio pelo peso do picnômetro contendo a amostra de óleo a 25 °C, encontrando-se a massa da amostra de óleo na temperatura especificada.

Sabendo do volume de calibração do picnômetro e do peso da amostra de óleo que estava contida no picnômetro, foi possível calcular a densidade do óleo a 25 °C.

A densidade do óleo foi calculada a partir da seguinte Equação:

$$\text{Densidade da amostra de óleo} = m_{\text{óleo}} \div V_{\text{calibração}} \quad (4.6)$$

Onde:

$m_{\text{óleo}}$ = Massa do óleo a 25 °C contida no picnômetro;

$V_{\text{calibração}}$ = Volume de calibração do picnômetro a 25 °C.

Após ter encontrado a densidade da amostra de óleo, foi possível então calcular a densidade relativa.

A densidade relativa foi calculada a partir da seguinte Equação:

$$\text{Densidade relativa a 25/25 } ^\circ\text{C} = \rho_{\text{óleo}} \div \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.7)$$

Onde:

$\rho_{\text{óleo}}$ = Densidade da amostra de óleo a 25 °C;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = Densidade da água a 25 °C (valor utilizado no cálculo: 0,997044 g/cm³).

4.2.2.4 Determinação da viscosidade cinemática

Viscosidade cinemática (ν) de um fluido é conceituada como sendo a resistência ao fluxo pela ação da gravidade (ASTM, 2011). Na prática, mede-se o tempo de escoamento de determinado volume de um líquido através de um viscosímetro capilar. É expressa em metro quadrado por segundo (m²/s) ou mililitro quadrado por segundo (mm²/s).

Determinou-se a viscosidade cinemática pela metodologia da *American Society for Testing and Materials* ASTM D 445-11, sendo que foi determinada apenas para as duas amostras de óleo que obtiveram maior rendimento. Tal determinação foi realizada em triplicata.

O procedimento para se determinar a viscosidade consistiu nos seguintes passos. Inicialmente 11 ml de óleo foram adicionados ao viscosímetro e este colocado em banho-maria a 40 °C por aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, com ajuda de um cronometro marcou-se o tempo de escoamento entre as marcas pré-definidas do viscosímetro.

Com os tempos de escoamento foi calculada a viscosidade cinemática através da seguinte Equação:

$$\text{Viscosidade cinemática 40 } ^\circ\text{C} (\nu) = \text{TGE} \times \text{CTU} \quad (4.8)$$

Onde:

(ν) = viscosidade cinemática (mm²/s);

TGE = Tempo gasto no escoamento (s);

CTU = Coeficiente do tubo utilizado [valor pré-estabelecido: 0,1 (mm²/s)/s].

4.2.2.5 Determinação do índice de acidez

Da mesma forma como para a semente, a determinação da acidez para o óleo, pode fornecer um dado importante na avaliação do seu estado de conservação. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres, sendo estes quase sempre expressos em termos de índice de acidez.

Para determinação do índice de acidez do óleo de pinhão-manso foi utilizada a metodologia AOCS Cd 3d-63 da *American Oil Chemists' Society* e em triplicata.

O índice foi determinado apenas para as duas amostras de óleo que obtiveram maior rendimento e consistiu nos seguintes passos. Inicialmente foi realizada a neutralização da amostra em branco titulando com solução de KOH a 0,1 mol/l. Em seguida pesou-se dois gramas da amostra de óleo em um erlenmeyer de 125 ml, adicionando posteriormente 50 ml de etanol absoluto. Após a diluição foram adicionadas duas gotas de solução isopropanólica de fenolftaleína 1% e então realizada a titulação com a solução de KOH, sendo agitada constantemente.

O ponto final da titulação correspondeu ao surgimento de uma coloração levemente rosa que persistiu por aproximadamente 30 segundos. Os volumes gastos foram registrados e usados para calcular os índices de acidez no final do procedimento.

O índice de acidez foi calculado através da seguinte Equação:

$$\mathbf{mo_{acidez}} = \frac{[PM_{KOH} \times N_{KOH} \times (VO_{KOH} - VBO_{KOH})]}{(4.9)}$$

Onde:

PM_{KOH} = Peso Molecular do KOH (56,105 g/mol);

N_{KOH} = Concentração molar do KOH (0,1 mol/l);

VO_{KOH} = Volume de KOH gasto na titulação da amostra (óleo);

VBO_{KOH} = Volume de KOH gasto na titulação da amostra branco (óleo) (0,15 ml);

mo_{acidez} = Massa em g da amostra, usada inicialmente no índice de acidez (2 g de óleo).

4.2.2.6 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação é a quantidade de base necessária para saponificar uma parcela definida de amostra. Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar um grama de amostra.

Para determinação do índice de saponificação do óleo de pinhão-manso foi utilizada a metodologia AOCS 3d-25 da *American Oil Chemists' Society* e em triplicata.

Tal índice foi determinado apenas para as duas amostras de óleo que obtiveram maior rendimento e consistiu nos seguintes passos. Inicialmente pesaram-se quatro gramas da amostra de óleo em um balão de fundo redondo de 125 ml, adicionando posteriormente 50 ml de solução alcoólica de KOH 4 %. Preparou-se uma amostra branco somente com 50 ml de solução alcoólica de KOH e procedeu-se ao andamento analítico, simultaneamente com as outras amostras. Os balões foram conectados a condensadores e colocados em mantas de aquecimento, deixando que a solução fervesse suavemente por aproximadamente uma hora. Em seguida os frascos foram resfriados a temperatura ambiente e a parte interna dos condensadores lavada com água destilada. Os condensadores foram desconectados e adicionou-se 1 ml de fenolftaleína 1 % aos balões. Em seguida se fez a titulação com a solução de HCl a 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea. Os volumes gastos na titulação foram registrados e usados para calcular os índices de saponificação.

O índice de saponificação foi calculado através da seguinte Equação:

$$\text{Índice de saponificação} = [28,06 \times (V_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl}})] \div m_{\text{O}_{\text{sap}}} \quad (4.10)$$

Onde:

V_{HCl} = Volume de HCl gasto na titulação da amostra (óleo);

V_{HCl} = Volume de HCl gasto na titulação da amostra branco (60,7 ml);

$m_{\text{O}_{\text{sap}}}$ = Massa em g da amostra, usada inicialmente no índice de saponificação (4 g de óleo).

4.2.2.7 Caracterização química do óleo de pinhão-manso

A caracterização química do óleo de pinhão-manso foi realizada a fim de se conhecer o teor (%) dos ácidos graxos presentes. Tal

caracterização foi determinada através de cromatografia gasosa na forma de seus ésteres metílicos. Tais ésteres foram obtidos através da derivatização de seus respectivos ácidos graxos sendo realizado de acordo com a metodologia AOAC nº 996.06 da *Association of Official Analytical Chemists*.

Para a quantificação dos ésteres foi utilizado um cromatógrafo gasoso equipado com detector por ionização de chama (GC-FID), um sistema de injeção *split* e uma coluna capilar (SP2560 100 m × 0,25 mm × 0,20 µm). As condições de temperatura de operação foram tais: injetor 225 °C; detector 285 °C; temperatura inicial 100 °C por 4 min; aumento de 3 graus Celsius por minuto (°C/min); temperatura final de 240 °C por 15 min. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste.

A identificação dos ésteres presentes foi acompanhada pela injeção dos padrões autênticos e pela determinação do tempo de retenção de cada composto, sendo a quantificação realizada por normalização de área.

4.2.3 Procedimentos para produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico

Os experimentos para a produção de biodiesel de pinhão-mansão foram executados seguindo o planejamento fatorial 2³ com ponto central sendo avaliados os seguintes fatores: temperatura, relação molar álcool/óleo e granulometria. Os procedimentos para produção de biodiesel são descritos a seguir.

4.2.3.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental tem por objetivo desenvolver e aperfeiçoar processos, pois determinam quais variáveis exercem maior influência no desempenho deste. Sendo assim, melhorias como o aumento de rendimento, redução do tempo de reação, redução da variação do processo e melhor concordância entre valores obtidos experimentalmente e os previstos podem ser aplicadas, possibilitando a redução do custo operacional (GOMES, 2009).

Desta forma, adotou-se o planejamento experimental fatorial 2³ com ponto central para a realização dos experimentos de produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico. As respostas a medir, ou seja, as variáveis dependentes foram a porcentagem de óleo extraído das sementes (rendimento em extração de óleo), a porcentagem de biodiesel produzido (rendimento

em biodiesel). Os fatores escolhidos, ou as variáveis independentes utilizadas no processo de produção de biodiesel foram: temperatura, relação molar óleo/álcool e a granulometria. Os níveis utilizados para cada variável descritos na Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1. Níveis para o planejamento fatorial 2^3 com ponto central – Processo de produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.

Variáveis	Nível inferior (-1)	Ponto central (0)	Nível superior (+1)
Temperatura (°C)	245 °C	255 °C	265 °C
Relação molar óleo/álcool (mol/mol)	1 : 10	1 : 20	1 : 30
Granulometria*	Semente inteira	Semente cortada ao meio	Semente triturada

*Granulometria: Semente inteira – entre 1,5 a 2 cm de comprimento; Semente triturada – partículas maiores que 355 μm e menores que 1,70 mm; Semente cortada ao meio – partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.

No processo de produção de biodiesel, a temperatura de 245 °C foi utilizada por ser uma temperatura próxima à temperatura crítica do etanol (240,75 °C) e a de 265 °C por ser uma temperatura superior à temperatura crítica do etanol. A utilização da relação molar de 1 : 10 se deve ao fato de estar próximo à razão-molar estequiométrica da reação de transesterificação, a qual requer 3 mol de álcool para um mol de triglicérido, e a relação molar de 1 : 30 por representar um excesso de etanol. Em relação à granulometria foi realizada como nível inferior utilizando sementes inteiras, as quais mediam entre 1,5 a 2 cm de comprimento e nível superior utilizando sementes trituradas de partículas maiores que 355 μm e menores que 1,70 mm, pois buscou evidenciar se o tamanho da partícula influenciaria na reação. A partir destes limites foi possível realizar a montagem da matriz de planejamento, a qual possuía 11 experimentos, incluindo a triplicata no ponto central (experimentos 09, 10 e 11).

Através da Tabela 4.2 pode-se visualizar tal matriz.

Tabela 4.2. Matriz de planejamento fatorial 2^3 com ponto central para as reações de produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico.

Experimentos	Temperatura (°C)	Relação molar óleo/álcool (mol/mol)	Granulometria
01	(-1)	(-1)	(-1)
02	(+1)	(-1)	(-1)
03	(+1)	(+1)	(-1)
04	(-1)	(+1)	(-1)
05	(+1)	(-1)	(+1)
06	(-1)	(-1)	(+1)
07	(-1)	(+1)	(+1)
08	(+1)	(+1)	(+1)
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tais experimentos foram executados em sequência aleatória, sendo que os efeitos da variação da temperatura, da relação molar, da granulometria e de suas interações sobre: o rendimento em extração de óleo e o rendimento em produção de biodiesel foram calculados utilizando-se o método planejamento fatorial do programa *Statgraphics Centurion XVI*, bem como realizada a análise de variância (ANOVA).

4.2.3.2 Síntese do biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico

Os experimentos de produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico foram realizados no Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina – LCP/UFSC.

A unidade experimental utilizada consistia de um sistema de aquecimento composto por uma resistência do tipo cerâmica, com dimensões de 8,4 cm de diâmetro e 27 cm de comprimento, potência de 2800 W e tensão de 220 V, da marca *Technoheat*. Tal resistência possuía uma perfuração na parte central de sua parede, onde era inserido um termopar ligado a um controlador de temperatura digital tipo PID, modelo TC4S-14R da marca *Autonics*. Conjuntamente com a resistência a unidade possuía também um manômetro (verificação da pressão), uma

válvula de retenção que suportava uma pressão máxima de 20 mega pascal (MPa), três válvulas de agulha, sendo duas para coleta de material (produto da reação) e uma para liberação de pressão (segurança).

A unidade experimental pode ser observada através da Figura 4.4 a seguir.



Figura 4.3. Unidade experimental empregada para produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-manso e etanol em estado supercrítico (LCP/UFSC, 2011).

Para a realização dos experimentos, utilizou-se um cartucho de aço inox de 3 cm de diâmetro interno e 22 cm de altura, com capacidade de aproximadamente 155 ml. O procedimento consistiu dos seguintes passos: inicialmente a massa da amostra de semente de pinhão-manso, previamente pesada em balança analítica, foi colocada dentro do cilindro do reator (cartucho) e então este foi encaixado na resistência. Logo após, o reator foi fechado e com ajuda de uma seringa adicionou-se o volume de etanol, observou se havia algum vazamento e então se conectou a linha que possuía o manômetro, a válvula de retenção e a válvula de agulha. Após verificar se todo o sistema estava conectado a resistência foi então ligada e a temperatura do experimento ajustada.

A pressão e o tempo final de reação não foram estabelecidos, a reação ocorria de maneira a atingir a temperatura do experimento, determinado no planejamento. Após atingir a determinada temperatura a resistência era desligada e o produto da reação coletado (biodiesel + glicerina + excesso de etanol), sendo que a fração sólida restante das sementes de pinhão-manso (co-produto) era pesado ao final com auxílio

de uma balança analítica. A pressão do sistema era controlada apenas por abertura e fechamento das válvulas de coleta, sendo que a pressão supercrítica do etanol (6,14 MPa) foi atingida apenas com o aumento de temperatura. A pressão e o tempo final de reação foram anotados ao final de cada experimento. Um procedimento experimental de produção de biodiesel no reator supercrítico tinha duração de aproximadamente 7 horas entre carregamento, reação, coleta e resfriamento do reator.

4.2.3.3 Processo de separação dos produtos da reação

Para a separação dos produtos da reação (biodiesel + glicerina + excesso de etanol) foi utilizado um sistema de separação o qual era composto por um rotaevaporador (marca Fisaton, modelo 802 e 80 W) e um banho-maria (marca Fisaton, modelo 220 V e 1200 W). O rotaevaporador funcionou a 80 rpm e o banho-maria a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. O volume de etanol recuperado foi anotado e o material restante (biodiesel + glicerina) após a destilação foi colocado em um funil de separação. Tal material ficou em repouso por 12 horas e então se recolheu a glicerina obtendo o biodiesel na parte superior. O processo de lavagem e refino do biodiesel (purificação) não foi realizado, procedeu-se a análise cromatográfica diretamente.

4.2.4 Análise da extração do óleo das sementes de pinhão-manso e da produção de biodiesel em reator supercrítico

A seguir serão abordadas as metodologias para o cálculo do rendimento da extração do óleo das sementes de pinhão-manso em reator supercrítico, também da análise química das amostras obtidas e do cálculo do rendimento em produção de biodiesel.

4.2.4.1 Cálculo do rendimento da extração do óleo das sementes de pinhão-manso em reator supercrítico

Com os dados de entrada e saída de massa, das sementes de pinhão-manso utilizadas no processo de produção de biodiesel e do teor de umidade médio das amostras de sementes de pinhão-manso nas diferentes granulometrias foi possível o cálculo do teor de óleo extraído no reator supercrítico.

Tal rendimento foi calculado através da seguinte Equação:

$$TOErS (\%) = [(mSI - mSF) \div mSI] \times 100 \quad (4.11)$$

Onde:

TOErs = Teor de óleo extraído das sementes de pinhão-manso no reator supercrítico;

mSI = Massa de semente inicial utilizada no processo de produção de biodiesel supercrítico;

mSF = Massa de semente final após o processo de produção de biodiesel supercrítico;

Após o cálculo do teor de óleo extraído das sementes de pinhão-manso no reator supercrítico (TOErs), tais dados foram comparados com o teor de óleo extraído através do extrator tipo soxhlet utilizando hexano como solvente.

Desta forma, o rendimento da extração de óleo utilizando o reator supercrítico (ROErs) foi calculado empregando a seguinte Equação:

$$ROErs (\%) = [(TOErs \times 100) \div TOEes] - TUm \quad (4.12)$$

ROErs = Rendimento da extração de óleo utilizando o reator supercrítico;

TOErs = Teor de óleo extraído das sementes de pinhão-manso no reator supercrítico;

TOEes = Teor de óleo extraído das sementes de pinhão-manso no extrator tipo soxhlet (52,97 %);

TUm = Teor de umidade médio das sementes de pinhão-manso (5,28 % de umidade).

4.2.4.2 Análise química das amostras por GC/MS

A análise química foi realizada através da caracterização por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador íon trap (*GC-MS-EI-Ion trap*), equipamento Varian 2200, utilizando hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 ml/min, temperatura do injetor: 300 °C, split 1 : 50 ; coluna capilar (30 m × 0,25 mm) com fase estacionária VF – 5 ms de 0,25 µm e programação de temperatura do forno de: isoterma a 40 °C por 3 min, 40 °C a 300 °C, (isoterma final de 300 °C por 5 min) com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

No espectrômetro de massas as temperaturas do *manifold*, *ion trap* e *transfer line* foram de 60 °C, 90 °C e 200 °C respectivamente. Foram analisadas as massas de 14 m/z (*Low Mass*) a 600 m/z (*High mass*) utilizando o modo de ionização por impacto de elétrons automático (EI Auto).

Foram injetadas alíquotas de 1,0 microlitro (μl) (injetor automático CP – 8400) das amostras derivatizadas com MSTFA (*N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide*) segundo metodologia descrita por Leal (2010) para prevenir danos ao equipamento.

Os picos foram identificados com o auxílio de uma database de espectros de massa (Biblioteca da *National Institute of Standards and Technology* (NIST)) sendo a quantificação realizada por normalização de área e posteriormente cálculo da porcentagem de cada composto presente na amostra.

4.2.4.3 Cálculo do rendimento da produção de biodiesel no reator supercrítico

Com os dados de porcentagem dos ésteres presentes na amostra e do rendimento da extração do óleo das sementes de pinhão-manso no reator supercrítico foi possível o cálculo do rendimento da produção de biodiesel.

Tal rendimento foi calculado através da seguinte Equação:

$$\text{Rendimento da produção de biodiesel (\%)} = (\text{ROErs} \times \text{TEp}) \div 100 \quad (4.13)$$

Onde:

ROErs = Rendimento da extração de óleo utilizando o reator supercrítico;

TEp = Teor de ésteres presentes em cada amostra de biodiesel (C16 à C22).

Na próxima seção são apresentados os resultados experimentais obtidos, bem como sua discussão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussão da caracterização da semente e do óleo de pinhão-manso, bem como da produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.

5.1 Caracterização físico-química das sementes de pinhão-manso

A seguir serão discutidos os resultados da caracterização das sementes de pinhão-manso em relação ao teor de umidade, teor de cinzas e acidez.

5.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade da amostra de sementes de pinhão-manso nas diferentes granulometrias foi calculado utilizando a Equação 4.1. Foram encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.1 a seguir.

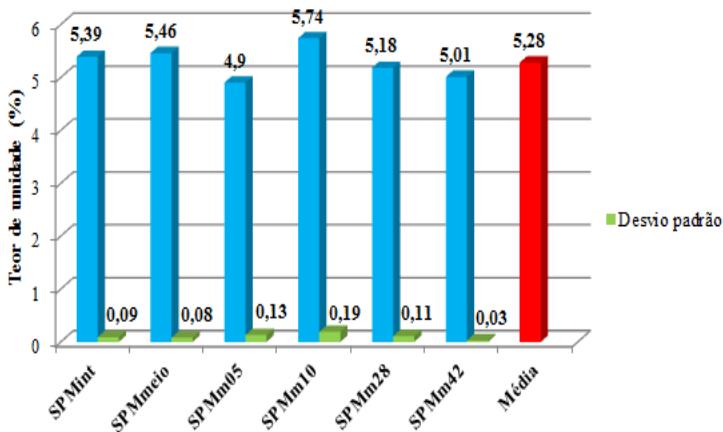


Figura 5.1. Teor de umidade (%) da amostra de sementes de pinhão-manso nas diferentes granulometrias. SPMint - Sementes de pinhão-manso inteiras entre 1,5 e 2 cm de comprimento com uma pequena rachadura; SPMmeio - Sementes de pinhão-manso cortadas ao meio com partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento; SPMm05 - Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 4,00 mm e menores que 0,75 cm; SPMm10 - Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que 1,70 mm e menores que 4,00 mm; SPMm28 - Sementes de pinhão-manso trituradas com partículas maiores que

600 µm e menores que 1,70 mm; SPMm42 - Sementes de pinhão-mansó trituradas com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm.

Observou-se que o menor valor encontrado foi da amostra SPMm05 com teor de umidade de 4,90 % e o maior pela amostra de granulometria SPMm10 com teor de umidade de 5,74 %. A média encontrada para o teor de umidade foi de 5,28 %, sendo que as granulometrias SPMm05 (4,9 %), SPMm28 (5,18 %) e SPMm42 (5,01 %) ficaram abaixo da média e as granulometrias SPMint (5,39 %), SPMmeio (5,46 %) e SPMm10 (5,74 %) ficaram acima da média.

O teor de umidade é um fator de grande importância para a produção de biodiesel, principalmente em relação à escolha do processo de conversão. Dependendo do processo utilizado, altos teores de umidade podem levar a ocorrência de reações indesejáveis, como a saponificação e a hidrólise. No processo da transesterificação sob catálise alcalina homogênea, por exemplo, o catalisador pode ser inibido pela presença da água no meio reacional.

A variação no teor de umidade das sementes é influenciada em grande parte pelas condições ambientais do armazenamento, particularmente a temperatura e a umidade relativa do ar (URA). Sendo que a associação de elevadas temperaturas com elevada URA favorece os processos respiratórios das sementes e a atividade de microrganismos e de insetos, o que pode levar a deterioração das sementes (NIRANJAN *et al.*, 2011; BRAGA, 2010; VILLELA e MENEZES, 2009).

Alguns autores (NIRANJAN *et al.*, 2011; BRAGA, 2010; LIM *et al.*, 2010; FERRARI *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2009b; ALBUQUERQUE *et al.*, 2008; PENHA *et al.*, 2007) reportam variação de 3 % a 11,29 % para o teor de umidade das sementes de pinhão-mansó, sendo que baixos valores correspondem à máxima qualidade por ocasião da sua maturidade fisiológica. Nestes trabalhos, amostras de sementes novas apresentaram teor de umidade elevado e com o aumento do tempo de armazenamento, as amostras tiveram sua umidade diminuída.

No presente trabalho os frutos de pinhão-mansó, os quais possuíam as sementes utilizadas, foram colhidos entre os meses de outubro de 2009 a abril de 2010. Desta forma, as sementes ficaram armazenadas por 15 a 21 meses, o que pode ter determinado o baixo teor de umidade encontrado na análise.

Desta forma, o armazenamento sob condições (ideais) controladas de temperatura e/ou umidade relativa do ar constitui em

alternativa tecnicamente viável para a preservação da qualidade das sementes, uma vez que o processo de deterioração não pode ser eliminado e sim retardado ou mantido em velocidade mínima (BRAGA, 2010; VILLELA e MENEZES, 2009; ALBUQUERQUE *et al.*, 2008).

5.1.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas da amostra de sementes de pinhão-mansão nas diferentes granulometrias foi calculado utilizando a Equação 4.2. Foram encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.2 a seguir.

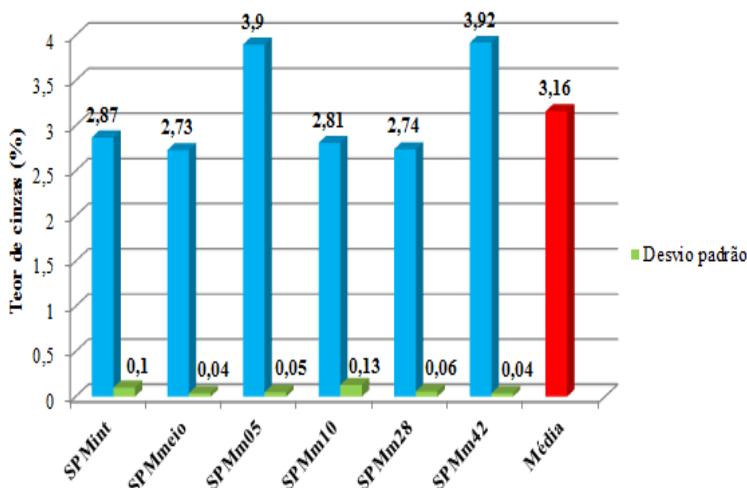


Figura 5.2. Teor de cinzas (%) da amostra de sementes de pinhão-mansão nas diferentes granulometrias. SPMint - Sementes de pinhão-mansão inteiras entre 1,5 e 2 cm de comprimento com uma pequena rachadura; SPMmeio - Sementes de pinhão-mansão cortadas ao meio com partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento; SPMm05 - Sementes de pinhão-mansão trituradas com partículas maiores que 4,00 mm e menores que 0,75 cm; SPMm10 - Sementes de pinhão-mansão trituradas com partículas maiores que 1,70 mm e menores que 4,00 mm; SPMm28 - Sementes de pinhão-mansão trituradas com partículas maiores que 600 μm e menores que 1,70 mm; SPMm42 - Sementes de pinhão-mansão trituradas com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm .

Observou-se que o menor valor encontrado foi da amostra de granulometria SPMmeio com teor de cinzas de 2,73 % e o maior para amostra de granulometria SPMm42 com 3,92 %. A média encontrada

para o teor de cinzas foi de 3,16 %, sendo que as granulometrias SPMint (2,87 %), SPMmeio (2,73 %), SPMm10 (2,81 %) e SPMm28 (2,74 %) ficaram abaixo da média e as amostras SPMm05 (3,9 %) e SPMm42 (3,92 %) ficaram acima da média.

Em relação ao teor de cinzas das sementes de pinhão-mansó, este é representado pela presença de sólidos abrasivos, metais solúveis e resíduos de sílica (NAYAK e PATEL, 2010) Tal parâmetro é de grande importância quando se almeja a utilização dos resíduos provenientes da extração do óleo (bagaço ou farelo), para a queima e geração de energia, tanto térmica quanto elétrica.

A variação no teor de cinzas das sementes de pinhão-mansó é provocada pela quantidade de elementos minerais que a planta absorveu do substrato durante sua vida ou em um intervalo de tempo considerado. A má nutrição ou ausência de adubação das plantas pode provocar uma redução neste teor (VALE *et al.*, 2011; ROCHA, 2010).

Alguns autores (NAYAK e PATEL, 2010; ROCHA, 2010; DOURADO, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2009a; PENHA *et al.*, 2007) encontraram teores de cinzas entre 3,7 % a 5,25 % para sementes de pinhão-mansó. Comparando estes valores com o do presente trabalho (3,16 %) observa-se uma pequena diminuição. Tal diferença pode ser explicada pelo fato das plantas não terem recebido adubação e nem terem sido irrigadas, durante seu ciclo de vida. Isto provavelmente diminuiu a carga de minerais no solo impossibilitando que as plantas os assimilassem.

5.1.3 Acidez

A acidez das amostras de sementes de pinhão-mansó úmidas (SPMU) e secas (SPMS) foram calculadas utilizando a Equação 4.3. Foram encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.3 a seguir.

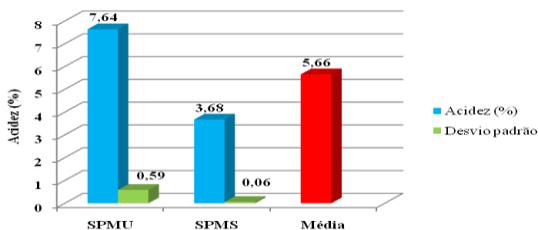


Figura 5.3. Acidez (%) das amostras de semente de pinhão-mansó. SPMU - Semente de pinhão-mansó úmida; SPMS - Semente de pinhão-mansó seca.

Através dos valores da Figura 5.3 pôde-se observar que para a amostra de semente de pinhão-manso úmida (SPMU) a acidez foi de 7,67 % e para a amostra de semente seca (SPMS) de 3,68 %, evidenciando uma diferença de 3,96 % entre elas. A média calculada foi de 5,66 % e em relação ao desvio padrão, observou que para ambas as amostras estes se apresentaram baixos.

A acidez da matéria-prima é um dos principais fatores que afetam a produção de biodiesel através da transesterificação, principalmente a alcalina. A acidez, da mesma forma com que o teor de umidade, pode provocar reações indesejadas, como a saponificação e a hidrólise, prejudicando a reação de formação dos ésteres (biodiesel). Principalmente para a transesterificação de catálise alcalina, a alta qualidade da matéria-prima utilizada se torna necessária para evitar a formação de sabões (TAN *et al.*, 2010; YUNUS e SYAM, 2010; GUI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; ALBUQUERQUE, 2006).

Segundo Jayaraman *et al.* (2011) e Joker e Jepsen (2003) citados por Goldfarb *et al.* (2010), as sementes de pinhão-manso podem permanecer viáveis por, pelo menos um ano. Contudo, devido ao seu conteúdo de óleo não é recomendado um armazenamento prolongado, uma vez que as sementes oleaginosas são mais susceptíveis ao ataque de patógenos e podendo ocorrer a rancificação dos ácidos graxos que compõem o óleo.

As principais modificações deteriorativas em grãos, sementes ou óleos podem ser oxidativa, resultando em rancificação de sabor e odor, ou hidrolítica, resultando na produção de ácidos graxos livres. Entretanto, devido à presença de uma elevada quantidade de antioxidantes, o óleo contido em grãos inteiros está efetivamente protegido contra os efeitos do oxigênio do ar. Por outro lado, os lípidios são prontamente decompostos pelas lípases em ácidos graxos livres e glicerol durante o armazenamento, particularmente quando a temperatura e teor de umidade são altos e, portanto, favoráveis à deterioração. Este tipo de deterioração é acelerada pelo desenvolvimento de fungos devido à intensa ação lipolítica destes microrganismos e de formação metabólitos tóxicos que se acumulam como: o etanol, os aldeídos, os ácidos graxos livres e os fenóis (JAYARAMAN *et al.*, 2011; PENFIELD e CAMPBELL, 1990 *apud* SOARES, 2003).

Sendo assim, pela acidez (7,64 %) que a amostra SPMU apresentou possivelmente as sementes de pinhão-manso sofreram deterioração por microrganismo no armazenamento. Verificou-se também que após a secagem das sementes de pinhão-manso, a amostra

SPMS apresentou acidez menor, provavelmente pela eliminação dos compostos que alteravam tal índice.

5.2 Teor de óleo das sementes de pinhão-mansão, e de sua caracterização físico-química e química

A seguir serão discutidos os resultados do teor de óleo das sementes de pinhão-mansão, bem como da sua caracterização em relação à densidade, densidade relativa, viscosidade cinemática, quanto aos índices de acidez e saponificação, e quanto a sua composição química em termos dos ácidos graxos presentes.

5.2.1 Teor de óleo da semente de pinhão-mansão

A análise de variância apresentou efeito significativo em nível de 1% de probabilidade pelo teste F em relação às condições de granulometria, teor de umidade e da interação granulometria \times teor de umidade, conforme Tabela 5.1. Sendo assim, realizou-se o desdobramento das médias para interação entre os fatores, uma vez que estes isoladamente não foram suficientes para analisar os dados. Em relação ao coeficiente de variação (2,27 %), este se apresentou baixo, indicando uma boa precisão na execução dos experimentos obtendo uma média geral para o teor de óleo de 25,40 %.

Tabela 5.1. Resumo da análise de variância do teor de óleo em relação ao teor de umidade (úmida e seca) e a seis granulometria de sementes de pinhão-mansão da safra 2009/2010.

Fonte de variação – F.V.	Graus de Liberdade – G.L.	Quadrado Médio – Q.M.	F*
Granulometria	5	17,52577	1670,8890 **
Teor de umidade	1	0,38647	36,8456 **
Interação granulometria \times teor de umidade	5	0,12209	11,6399 **
Tratamentos	11	8,05689	768,1355 **
Resíduo	24	0,01049	-
Total	35	-	-
Coeficiente de Variação – C.V. (%)	-	-	2,27
Média (%)	-	-	25,40

*Estatística do teste F. ** significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F.

Em relação ao teor de óleo (Tabela 5.2), constatou-se que as sementes de pinhão-mansó secas apresentaram teor de óleo em média de 26,43 %, sendo superior a média geral de 25,40 % e as sementes úmidas por outro lado, apresentaram média de 24,36 % sendo inferior a média geral.

Também foi constatado que para as sementes de pinhão-mansó secas formaram-se cinco grupos distintos de médias, sendo que a granulometria SPMm42 obteve o maior teor de óleo (53,63 %), seguida pelas granulometrias SPMm28 (37,10 %), SPMm10 (23,90 %), SPMm05 (19,33 %), SPMmeio (13,13 %) e SPMint (11,50 %). Ainda, em relação às sementes secas, o teor de óleo das granulometrias SPMm42, SPMm28, SPMm10 e SPMm05 foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade e as granulometrias SPMmeio e SPMint foram estatisticamente iguais, como pode ser observado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Médias do teor de óleo (%) para sementes de pinhão-mansó secas e úmidas em seis diferentes granulometrias da safra 2009/2010.

Granulometria*	SPMS	SPMU	Média
SPMint	11,50 eA	6,53 fB	9,02 f
SPMmeio	13,13 eA	10,33 eB	11,73 e
SPMm05	19,33 dA	16,33 dB	17,83 d
SPMm10	23,90 cA	20,33 cB	22,12 c
SPMm28	37,10 bB	40,33 bA	38,72 b
SPMm42	53,63 aA	52,30 aA	52,97 a
Média	26,43 a	24,36 b	-

Médias seguidas por uma mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

SPMS: Semente de pinhão-mansó seca.; SPMU: Semente de pinhão-mansó úmida.

*Granulometria: SPMint - Sementes de pinhão-mansó inteiras entre 1,5 e 2 cm de comprimento com uma pequena rachadura.; SPMmeio - Sementes de pinhão-mansó cortadas ao meio com partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.; SPMm05 - Sementes de pinhão-mansó trituradas com partículas maiores que 4,00 mm e menores que 0,75 cm.; SPMm10 - Sementes de pinhão-mansó trituradas com partículas maiores que 1,70 mm e menores que 4,00 mm.; SPMm28 - Sementes de pinhão-mansó trituradas com partículas maiores que 600 µm e menores que 1,70 mm.; SPMm42 - Sementes de pinhão-mansó trituradas com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm.

Em relação às sementes de pinhão-manso úmidas a granulometria SPMm42 obteve maior teor de óleo (52,30 %), seguida pelas granulometrias SPMm28 (40,33 %), SPMm10 (20,33 %), SPMm05 (16,33 %), SPMmeio (10,33 %) e SPMint (6,53 %), sendo que todas foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

Analisando a média das sementes secas (SPMS) e úmidas (SPMU) nas diferentes granulometrias, notou-se que todas foram estatisticamente diferentes entre si, exceto a granulometria SPMm42, que obteve médias estatisticamente iguais. Também foi observado que o teor de óleo foi maior em sementes secas do que em sementes úmidas, sendo que a única granulometria a qual o teor de óleo foi superior nas úmidas foi a SPMm28 com 40,33 % de óleo contra 37,10 % da sementes secas.

A maior média entre as sementes secas e úmidas foi a da granulometria SPMm42 (52,97 %) seguida pelas granulometrias SPMm28 (38,72 %), SPMm10 (22,12 %), SPMm05 (17,83 %), SPMmeio (11,73 %) e SPMint (9,02 %). Observou-se também que, quanto menor o tamanho das partículas das sementes de pinhão-manso maior o teor de óleo extraído. Tal fato pode ser explicado, pois com a diminuição das partículas das sementes se aumentou a superfície de contato entre o solvente (hexano) e o óleo, fazendo com que este fosse extraído mais facilmente.

Em relação ao teor de óleo contido nas sementes de pinhão-manso, alguns trabalhos (AMINUL ISLAM *et al.*, 2011; JAYARAMAN *et al.*, 2011; LIM e LEE, 2011; FREIRE e LIMA, 2010; LIM *et al.*, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; SÁ, 2010; DOURADO, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; PEREIRA, 2009; BECKER e MAKKAR, 2008; ARAÚJO *et al.*, 2007; PENHA *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2006) reportam variações entre 25 % a 54 %, sendo maior do que o da soja (18 %) e o da palma (20 %), culturas altamente utilizadas para a produção de biodiesel. Este alto conteúdo de óleo presente na semente de pinhão-manso a torna uma matéria-prima altamente susceptível para utilização na indústria óleo-química, para a produção de biodiesel, sabões, derivados nitrogenados, surfactantes, detergentes, etc.

A variação no teor de óleo das sementes de pinhão-manso se deve às condições de desenvolvimento das sementes e/ou da planta, da variabilidade genética das sementes, condições de cultivo (clima, solo, se irrigadas ou não, etc.), do estágio de maturação dos frutos, do tempo de colheita, do método utilizado para a extração entre outros (AMINUL

ISLAM *et al.*, 2011; FREIRE e LIMA, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; SÁ, 2010 DOURADO, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2006).

5.2.2 Densidade e densidade relativa

A partir dos dados obtidos com a extração do óleo, utilizando extrator soxhlet e hexano como solvente, verificou-se que as amostras de maior rendimento foram a OSPMUm42 (Óleo extraído de sementes de pinhão-mansó úmidas trituradas, com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm) e OSPMSm42 (Óleo extraído de sementes de pinhão-mansó secas trituradas, com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm). Desta forma, procederam-se as análises físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e saponificação) para ambas. A densidade das duas amostras foi calculada utilizando a Equação 4.6. Foram encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.4 a seguir.

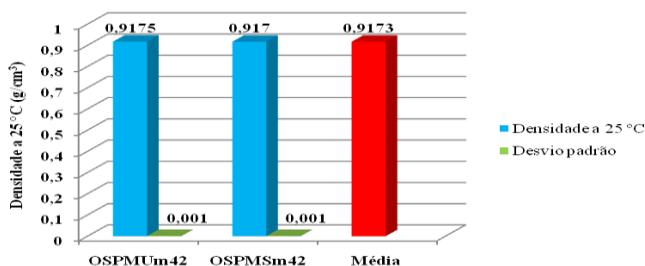


Figura 5.4. Densidade a 25 °C (g/cm^3) das amostras de óleo extraídas das sementes de pinhão-mansó. OSPMUm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-mansó úmidas trituradas, com partículas maiores de 355 μm e menores que 600 μm .; OSPMSm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-mansó secas trituradas, com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm .

A densidade relativa para as duas amostras (OSPMUm42 e OSPMSm42) foi calculada utilizando a Equação 4.7. Foram encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.5 a seguir.

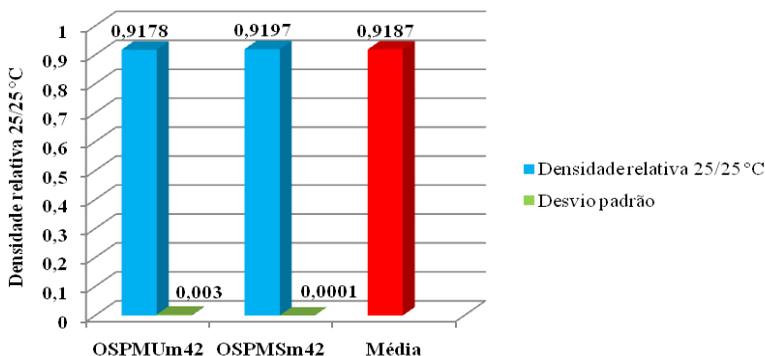


Figura 5.5. Densidade relativa 25/25 °C das amostras de óleo extraídas das sementes de pinhão-mansão. OSPMUm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-mansão úmidas trituradas, com partículas maiores de 355 μm e menores que 600 μm .; OSPMSm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-mansão secas trituradas, com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm .

Pôde-se verificar que, as densidades e as densidades relativas ficaram bem próximas uma das outras, para ambas as amostras de óleo (OSPMUm42 e OSPMSm42). Sendo que, a média calculada entre as densidade das amostras OSPMUm42 e OSPMSm42 foi de 0,9173 g/cm^3 a 25 °C e para a densidade relativa foi de 0,9187, ambas a 25°C. Em relação ao desvio padrão, observou que tanto para a densidade quanto para a densidade relativa, estes se apresentaram baixos.

Poucos autores têm estudado as propriedades físico-químicas do óleo de pinhão-mansão, sendo que tais propriedades possuem uma grande importância quando se quer utilizar tal biomassa para a produção de biodiesel. A densidade é uma propriedade de grande importância em numerosas unidades de operação da engenharia química. Na indústria óleo-química, os dados de densidade do óleo são necessários para o desenvolvimento de reatores (produção de biodiesel), para o dimensionamento de unidades de destilação (separação dos produtos da conversão), de tanques para estocagem de material e para o sistema de encanamentos e dutos de transporte (AMINUL ISLAM *et al.*, 2011; CAVALCANTE, 2010; VENY *et al.*, 2009; COSTA 2006).

Alguns autores (PARTHIBAN *et al.*, 2011; AKBAR *et al.*, 2009) indicam que a densidade dos óleos vegetais diminuem com o peso molecular e aumentam com o nível de insaturações, sendo que tal análise físico-química é um parâmetro que pode verificar se o óleo está contaminado ou adulterado, caso apresente valores fora dos padrões.

Alguns valores para a densidade e para a densidade relativa do óleo de pinhão-mansó foram encontrados na literatura. Akbar *et al.* (2009) encontraram densidade para o óleo de amêndoas de pinhão-mansó no valor de $0,90317 \text{ g/cm}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que tais autores utilizaram a mesma metodologia de extração deste trabalho, com extrator tipo soxhlet e hexano com solvente. Parthiban *et al.* (2011) encontraram densidade relativa média no valor de $0,9105$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Tais autores trabalharam com óleo de sementes de pinhão-mansó de 25 localidades diferentes (24 da Índia e uma do Zimbábue) e evidenciaram que não houve diferença significativa entre as densidades. Nayak e Patel (2010) encontraram uma densidade relativa de $0,913$ a $32 \text{ }^\circ\text{C}$ com óleo de pinhão-mansó extraído com éter de petróleo de sementes proveniente da Índia. Tais autores utilizaram um extrator tipo soxhlet com um tempo de circulação de 24 a 48 horas. Veny *et al.* (2009) determinaram a densidade do óleo de pinhão-mansó em função da temperatura para o intervalo de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Evidenciaram que o aumento da temperatura fazia com que a densidade da amostra de óleo diminuísse. Tais autores encontraram densidades de $0,91725 \text{ g/cm}^3$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e de $0,86648 \text{ g/cm}^3$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que para a temperatura a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ o óleo de pinhão-mansó apresentou densidade de $0,91042 \text{ g/cm}^3$. Comparando com a média da densidade encontrada neste trabalho observou uma diferença de $0,00688 \text{ g/cm}^3$, ligeiramente inferior.

5.2.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática das duas amostras de óleo de pinhão-mansó que obtiveram maior rendimento (OSPMUm42 e OSPMSm42) foram calculadas utilizando a Equação 4.8, sendo encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.6 a seguir.

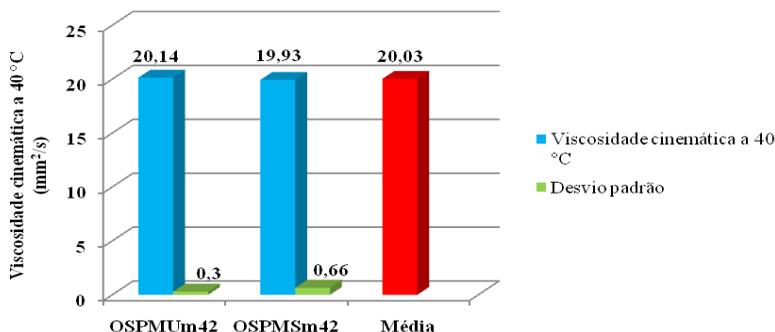


Figura 5.6. Viscosidade cinemática a 40 °C (mm²/s) das amostras de óleo extraídas das sementes de pinhão-manso. OSPMUm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-manso úmidas trituradas, com partículas maiores de 355 µm e menores que 600 µm.; OSPMSm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-manso secas trituradas, com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm.

Observou-se que a amostra de óleo OSPMUm42 apresentou viscosidade cinemática de 20,14 mm²/s e a amostra de óleo OSPMSm42 apresentou viscosidade cinemática de 19,93 mm²/s. A média calculada entre as viscosidades cinemática foi 20,03 mm²/s. Em relação ao desvio padrão, observou que para ambas as amostras estes apresentaram-se baixos.

A viscosidade dos óleos, juntamente com a densidade, é uma propriedade de grande importância quando se deseja empregá-los para a produção de biodiesel.

Em geral, os óleos vegetais possuem elevada viscosidade os que o tornam inadequados para o uso direto nos motores de ciclo diesel.

A alta viscosidade aliada com a baixa volatilidade dos óleos faz com que a queima não seja completa acarretando a formação de depósitos nos injetores dos motores, por isso a grande importância dos processos de conversão.

Outra necessidade de se conhecer a viscosidade dos óleos é em relação ao dimensionamento de equipamentos, principalmente de bombas e sistemas de transferência. Na indústria óleo-química o conhecimento da viscosidade dos materiais permite que se estimem as perdas de pressão e a capacidade de transporte (ZANETTE, 2010; PATIL *et al.*, 2009; COSTA, 2006)

A viscosidade dos óleos vegetais aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando

aumenta o número de insaturações, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade. Sendo assim, os óleos que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular são ligeiramente menos viscosos que os com alto peso molecular. Como em outros líquidos, nos óleos a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, havendo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o da temperatura (CAVALCANTE, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; PEREIRA, 2009; COSTA, 2006).

Alguns trabalhos apresentam valores para a viscosidade do óleo de pinhão-manso. Akbar *et al.* (2009) encontraram para o óleo de pinhão-manso viscosidade dinâmica de 42,88 cp, trabalhando com o óleo a temperatura ambiente. Tais autores evidenciaram a importância da diminuição da viscosidade do óleo de pinhão-manso para ser aplicado como um biocombustível. Patil *et al.* (2009) encontraram viscosidade cinemática no valor de 20,5 mm²/s a 40 °C para óleo de semente de pinhão-manso proveniente da Índia. Nzikou *et al.* (2009) encontraram valores para viscosidade dinâmica de 31,63 metro Pascal segundo (mPa.s) e 71,20 mPa.s nas temperaturas de 50 °C e 5 °C, para óleo extraído de sementes trituradas.

5.2.4 Índice de acidez

O índice de acidez das duas amostras de óleo de pinhão-manso que obtiveram maior rendimento (OSPMUm42 e OSPMSm42) foram calculadas utilizando a Equação 4.9. Os valores encontrados podem ser observados na Figura 5.7 a seguir.

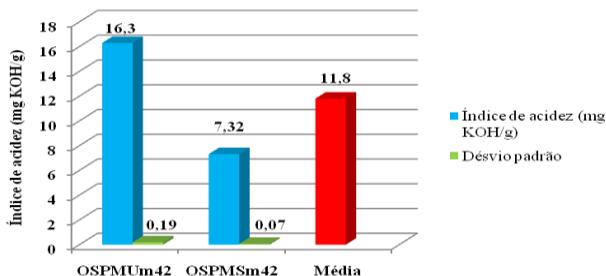


Figura 5.7. Índice de acidez (mg KOH/g) das amostras de óleo de pinhão-manso. OSPMUm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-manso úmidas trituradas, com partículas maiores de 355 µm e menores que 600 µm; OSPMSm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-manso secas trituradas, com partículas maiores que 355 µm e menores que 600 µm.

Observou-se que o índice de acidez para a amostra de óleo OSPMUm42 (16,3 mg KOH/g) foi superior o da amostra OSPMSm42 (7,32 mg KOH/g), sendo que a média calculada entre as duas amostras foi de 11,8 mg KOH/g. Em relação ao desvio padrão, observou-se que para ambas as amostras estes apresentaram-se baixos.

A diferença entre os índices provavelmente deve-se ao fato de que no processo de secagem das sementes e posterior extração do óleo, os compostos que possam ter sido formados (metabólitos tóxicos como o etanol, os aldeídos, os ácidos graxos livres e os fenóis) durante a estocagem, foram evaporados.

A acidez do óleo, juntamente com o teor de umidade, é um dos principais fatores que afetam a produção de biodiesel. Dependendo do processo utilizado, no caso a transesterificação de catálise alcalina, o conteúdo de ácidos graxos livres levará a formação de sabão (saponificação) e a separação dos produtos será extremamente difícil resultando em baixo rendimento em biodiesel.

A acidez livre de um óleo decorre da hidrólise parcial dos triglicerídeos, razão pela qual não é constante ou característica, mas sim, uma variável relacionada com a natureza da matéria-prima, principalmente em função do seu processamento e das condições de conservação e armazenamento (PEREIRA, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; ALBUQUERQUE, 2006).

O manuseio inadequado do óleo de pinhão-mansão poderia causar o aumento do conteúdo de água presente. Em adição, a exposição do óleo em contato com o ar e a luz solar por um longo período poderia aumentar a concentração de ácidos graxos livres significativamente para níveis maiores do que 1 %. As causas para esses aumentos seria a ocorrência de algumas reações químicas como a hidrólise, a polimerização e a oxidação. Sendo que a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo de pinhão-mansão irá variar e dependerá da qualidade da matéria-prima (TAN *et al.*, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008)

Dados obtidos por alguns autores (PARTHIBAN *et al.*, 2011; NAYAK e PATEL 2010; AKBAR *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; PEREIRA, 2009; BERCHMANS e HIRATA, 2008; ABULUDE *et al.*, 2007; MELO *et al.*, 2006) evidenciam essa variação no índice de acidez do óleo de pinhão-mansão. Foram encontrados valores entre 0,7 mg KOH/g a 36,46 mg KOH/g para o óleo bruto de pinhão-mansão.

Em relação aos valores encontrados neste trabalho, dado semelhante foi evidenciado por Pereira (2009). Tal autor encontrou para

o óleo bruto de sementes de pinhão-mansó extraído com hexano índice de acidez de 16,2 mg KOH/g.

5.2.5 Índice de saponificação

O índice de saponificação das duas amostras de óleo de pinhão-mansó que obtiveram maior rendimento (OSPMUm42 e OSPMSm42) foi calculado utilizando a Equação 4.10. Foram encontrados os seguintes valores, conforme podem ser visualizados na Figura 5.8 a seguir.

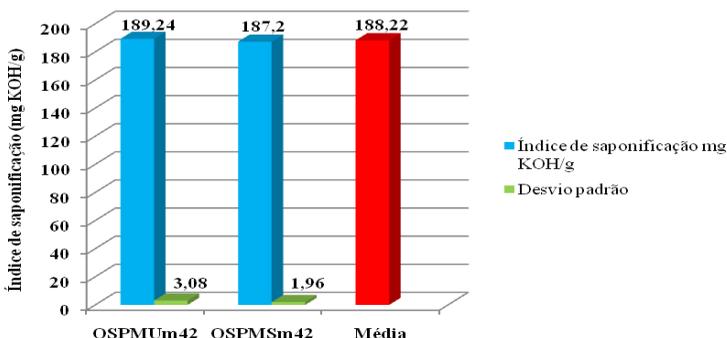


Figura 5.8. Índice de saponificação (mg KOH/g) das amostras de óleo de pinhão-mansó. OSPMUm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-mansó úmidas trituradas, com partículas maiores de 355 μm e menores que 600 μm .; OSPMSm42 - Óleo extraído de sementes de pinhão-mansó secas trituradas, com partículas maiores que 355 μm e menores que 600 μm .

Verificou-se que, os valores do índice de saponificação para as duas foram bem semelhantes. O índice de saponificação da amostra OSPMUm42 foi 189,24 mg KOH/g e o da amostra OSPMSm42 foi 187,2 mg KOH/g. A média calculada entre os índices de saponificação foi de 188,22 mg KOH/g e em relação ao desvio padrão observou que estes apresentaram-se baixos.

O índice de saponificação está relacionado com a natureza (tamanho médio) dos ácidos graxos constituintes da matéria-prima sendo dependente do peso molecular e da concentração percentual dos ácidos graxos do óleo. Quanto menor o peso molecular dos ácidos graxos presentes, ou seja, quando o óleo contiver mais ácidos graxos saturados, maior será o índice de saponificação.

Óleos com baixos índices de saponificação requerem uma quantidade maior de solução alcalina para neutralizar os ácidos graxos

livres presentes (AMINUL ISLAM *et al.*, 2011). Já valores altos para o índice de saponificação indicam que a composição em triglicerídeos está normal e que o óleo pode ser muito útil na indústria de cosméticos devido a sua alta qualidade (AKBAR *et al.*, 2009).

Em relação ao índice de saponificação, através de trabalhos obtidos na literatura (AMINUL ISLAM *et al.*, 2011; PARTHIBAN *et al.*, 2011; ALVES, 2010; MARQUES *et al.*, 2010; NAYAK e PATEL, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; KYWE e OO, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009; PATIL *et al.*, 2009; BECKER e MAKKAR 2008; ABULUDE *et al.*, 2007; ARAÚJO *et al.*, 2007) verificou que este pode sofrer variações. Os valores obtidos tiveram variação de 176,31 mg KOH/g a 289,00 mg KOH/g para o óleo de pinhão-mansão, possivelmente, ocasionada pelas condições de cultivos das determinadas culturas e dos fatores genéticos das plantas.

Em relação aos resultados dos índices de saponificação encontrados neste trabalho, verificou-se que estes ficaram bem próximos aos do Aminul Islam *et al.* (2011). Tais autores trabalharam com sementes de pinhão-mansão de nove países diferentes (Malásia, Bornéu, Índia, Indonésia, Cabo Verde, África do Sul, Filipinas, Vietnã, e Tailândia) e encontraram valores para o índice de saponificação das amostras de óleo variando de 183,3 a 189,5 mg KOH/g. Sendo que, as alíquotas de óleo foram extraídas com auxílio de um extrator tipo soxhlet e hexano como solvente, da mesma forma como a realizada neste trabalho.

5.2.6 Composição em ácidos graxos do óleo de pinhão-mansão

A metodologia para determinação dos ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-mansão foi descrita no item 4.2.2.7. Foram encontrados os seguintes teores, conforme pode se verificar na Tabela 5.3, para os determinados ácidos graxos.

Tabela 5.3. Composição em ácidos graxos; teor de saturados, monoinsaturados e poli-insaturados do óleo de sementes de pinhão-mansão.

Ácidos graxos		Teor (%)
Ácido Olêico	C18:1	39,7
Ácido Linolêico	C18:2	38,7
Ácido Palmítico	C16:0	15,0
Ácido Esteárico	C18:0	5,5
Ácido Palmitolêico	C16:1	0,8
Ácido Linolênico	C18:3	0,3
Σ Saturados		20,5
Σ Monoinsaturados		40,5
Σ Poli-insaturados		39,0

Com esses dados pôde-se observar que o óleo proveniente das sementes de pinhão-mansão era composto em sua maioria por ácidos graxos insaturados (79,5 %), sendo que os ácidos graxos saturados correspondiam a 20,5 %. Em relação aos ácidos graxos do óleo observou-se que os majoritários eram: olêico (39,7 %) e linolêico (38,7 %), seguidos do palmítico (15,0 %), e esteárico (5,5 %), sendo classificado então, como um óleo olêico-linolêico devido à grande quantidade desses dois ácidos graxos em sua composição. Foram encontrados ainda, baixos teores de ácidos palmitolêico (0,8 %) e linolênico (0,3 %).

A caracterização química do óleo em termos da composição dos ácidos torna de grande importância. O comprimento da cadeia carbônica e o número de duplas ligações estão diretamente ligados e determinam as características dos ácidos graxos, consequentemente, dos triglicerídeos e ainda as do óleo e do biodiesel.

Tais características influenciam diretamente a qualidade ou característica do biodiesel que será formado, principalmente em relação ao número de cetanos, ponto de congelamento, viscosidade e estabilidade oxidativa.

Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica dos ácidos graxos formadores dos triglicerídeos presentes no óleo, bem como as dos ésteres formados (biodiesel), maior será a sua densidade e sua viscosidade. No entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula (LOBO *et al.*, 2009).

Outra propriedade afetada com o comprimento da cadeia carbônica é o número de cetanos. Quanto maior a cadeia carbônica, maior o número de cetanos. Esta propriedade está relacionada com o tempo de atraso na ignição dos combustíveis para motores de ciclo diesel e reflete a sua qualidade. Desta forma, quanto maior o número de cetanos menor será o tempo de ignição (ALVES, 2010; LOBO *et al.*, 2009).

Em relação às duplas ligações (insaturações), os óleos vegetais formados por triglicerídeos ricos em ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos linoléico e linolênico, tendem a gerar biodiesel com baixo ponto de congelamento, porém, com baixa estabilidade a oxidação. Por outro lado, os óleos vegetais formados por triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados produzem biodiesel com boa estabilidade oxidativa, porém, com alto ponto de congelamento. Este alto ponto de congelamento torna-se um grande problema quando o biodiesel é utilizado em ambiente de clima frio, pois pode solidificar-se parcialmente ou perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor (AKBAR *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2009; KING *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009).

O ideal seria que os óleos vegetais utilizados para a produção de biodiesel possuíssem baixos conteúdos de ácidos graxos saturados e/ou poli-insaturados, devendo ser constituído prioritariamente por ácidos monoinsaturados, evitando-se, assim, altos pontos de congelamento e alta sensibilidade oxidativa (AKBAR *et al.*, 2009).

Em relação à composição química dos ácidos graxos do óleo de pinhão-mansão, comparando os resultados de alguns trabalhos (NAYAK e PATEL, 2010; AKBAR *et al.*, 2009; FERRARI *et al.*, 2009; HAWASH *et al.*, 2009; MAKKAR *et al.*, 2009; NZIKOU *et al.*, 2009; PENHA *et al.*, 2007) verificou-se que os ácidos graxos; oléico variou entre 28,46 % a 44,8 %, linoléico entre 9,28 % a 48,18 %, palmítico entre 12,0 % a 19,88 %, esteárico entre 5,14 % a 7,67 % e palmitoléico 0,6 % a 0,96 %. De acordo com tais autores, a principal razão dessa variação no teor de ácidos graxos do óleo de pinhão-mansão é devido às condições de cultivos das determinadas culturas e aos fatores genéticos das plantas.

5.3 Resultados da extração do óleo das sementes de pinhão-mansão, da produção de biodiesel e de sua análise química

A seguir serão discutidos os resultados dos rendimentos da extração do óleo e da produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico. Serão apresentados também os resultados em relação à análise química do biodiesel.

5.3.1 Rendimento da extração de óleo e da produção de biodiesel no reator supercrítico

Para o cálculo do rendimento da extração do óleo das sementes de pinhão manso no reator supercrítico foi considerado que estas possuam em média 52,97 % de teor de óleo (dado obtido através da extração do óleo utilizando soxhlet e hexano como solvente, sendo esta média entre as amostras secas e úmidas da granulometria SPMm42, ver item 5.2.1) e em média 5,28 % de teor de umidade (ver item 5.1.1). Desta forma, o rendimento (%) em óleo extraído foi calculado através da Equação 4.12 e o rendimento da produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico foi calculado utilizando a Equação 4.13.

Foram encontrados os seguintes resultados para o rendimento em óleo e para o rendimento em biodiesel, conforme pode ser observado na Tabela 5.4, a seguir. Os valores para o tempo final e pressão final de reação também foram apresentados.

Tabela 5.4. Valores do rendimento da extração de óleo, rendimento da produção de biodiesel, tempo e pressão final de reação a partir de sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico.

Exp.	Condições experimentais		Granulometria ⁽¹⁾	Rend. em extração de óleo (%)	Rend. em produção de biodiesel (%)	Tempo final de reação (min)	Pressão final de reação (MPa)
	Temperatura (°C)	Relação molar óleo/álcool (mol/mol)					
01	245 °C (-)	1 : 10 (-)	Semente inteira (-)	77,61	43,53	45	9,81
02	265 °C (+)	1 : 10 (-)	Semente inteira (-)	64,75	50,66	45	7,85
03	265 °C (+)	1 : 30 (+)	Semente inteira (-)	48,20	29,44	34	15,69
04	245 °C (-)	1 : 30 (+)	Semente inteira (-)	48,42	31,22	39	13,34
05	265 °C (+)	1 : 10 (-)	Semente triturada (+)	95,81	53,36	43	10,40
06	245 °C (-)	1 : 10 (-)	Semente triturada (+)	81,82	54,41	39	8,04
07	245 °C (-)	1 : 30 (+)	Semente triturada (+)	92,69	47,67	34	14,51
08	265 °C (+)	1 : 30 (+)	Semente triturada (+)	106,32	49,00	37	15,89

09	255 °C (0)	1 : 20 (0)	Semente cortada ao meio (0)	98,94	43,70	38	15,69
10	255 °C (0)	1 : 20 (0)	Semente cortada ao meio (0)	108,17	63,00	43	16,48
11	255 °C (0)	1 : 20 (0)	Semente cortada ao meio (0)	95,43	42,15	38	13,14
Média				83,47	46,19	39,54	12,80
Erro padrão⁽²⁾				18,39	9,14	2,16	2,80

¹ Granulometria: Semente inteira - entre 1,5 a 2 cm de comprimento; Semente triturada - partículas maiores que 355 µm e menores que 1,70 mm; Semente cortada ao meio - partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.

² Erro padrão calculado através do programa *Statgraphics Centurion XVI*.

O teor de umidade foi subtraído dos rendimentos em extração de óleo, pois este pode ter sido extraído juntamente com o óleo na produção de biodiesel supercrítico. Observou-se que alguns rendimentos foram superiores a 100 % (experimentos 08 e 10), o que indica que ao se utilizar o reator supercrítico conseguiu-se extrair uma quantidade superior de óleo, quando comparado com a extração no soxhlet com hexano. Sendo que, em média foram extraídos aproximadamente 84 % de óleo.

A partir dos resultados observados na Tabela 5.4, pôde-se verificar que o maior rendimento em extração de óleo foi obtido no experimento 10. Tal experimento obteve um rendimento de 108,17 %, utilizando uma temperatura de 255 °C, relação molar óleo/álcool de 1 : 20 e sementes cortadas ao meio, sendo que, o tempo final de reação foi de 43 minutos e a pressão final de reação, alcançada com aumento de temperatura (até 255 °C), foi de 168 kgf/cm² (quilograma força por centímetro quadrado) ou 16,48 MPa.

O menor rendimento em extração de óleo foi observado no experimento 03, o qual obteve 48,20 %, utilizando uma temperatura de 265 °C, relação molar óleo/álcool de 1 : 30 e sementes inteiras. O tempo final de reação para tal experimento foi de 34 minutos, sendo o experimento de menor tempo juntamente com o experimento 07. A pressão final de reação para o experimento 03 foi de 15,69 MPa.

Em relação à produção de biodiesel, foram verificados rendimentos entre 29,44 %, obtido no experimento 03 (temperatura de 265 °C, relação molar 1 : 30 e granulometria sementes inteiras) a 63,00 % obtido no experimento 10 (temperatura de 255 °C, relação molar 1 : 20 e granulometria sementes cortadas ao meio), sendo que em média entre os rendimentos foi de 46,19 %.

Conforme pode ser observado na Tabela 5.4, os tempos totais de reação variaram entre 34 min (experimento 03 e 07) a 45 min (experimentos 01 e 02) e em média foi de 39,54 min. Em relação às pressões finais de reação, estas variaram entre 7,85 MPa (experimento 02) a 16,48 MPa (experimento 10) e em média foi de 12,80 MPa, sendo que, para todos os experimentos a pressão crítica do etanol (6,14 MPa) foi superada.

5.3.2 Efeito das variáveis independentes e suas interações

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.4, pág. 80, os efeitos da variação da temperatura, da relação molar, da granulometria e de suas interações sobre: o rendimento em extração de óleo e sobre o rendimento em biodiesel foram calculados utilizando-se o método planejamento fatorial do programa *Statgraphics Centurion XVI*, bem como realizada a análise de variância (ANOVA).

5.3.2.1 Efeito das variáveis independentes sobre o rendimento em extração de óleo

Inicialmente, determinaram-se os efeitos de cada variável independente (temperatura, relação molar e granulometria) sobre o rendimento em extração do óleo das sementes de pinhão-manso e em seguida o efeito de suas interações.

Os valores estimados para os efeitos são apresentados na Tabela 5.5 a seguir.

Tabela 5.5. Efeitos das variáveis e de suas interações sobre o rendimento em extração de óleo das sementes de pinhão-manso no reator supercrítico.

Fatores	Efeito	Erro padrão	P-Valor
Temperatura	3,635	13,0067	0,7937 ^(a)
Relação molar óleo/álcool	- 6,09	13,0067	0,6640 ^(a)
Granulometria	34,415	13,0067	0,0572 ^(a)
T x RM^(b)	3,07	13,0067	0,8250 ^(a)
T x G^(c)	10,175	13,0067	0,4778 ^(a)
RM x G^(d)	16,78	13,0067	0,2665 ^(a)

^a Não significativo ao nível de 5 % de significância ($p \leq 0,05$).

^b Interação entre a temperatura e a relação molar.

^c Interação entre a temperatura e a granulometria.

^d Interação entre a relação molar e a granulometria.

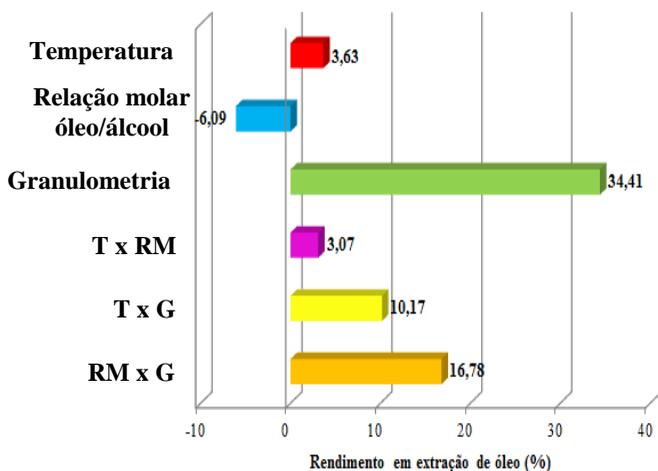


Figura 5.9. Efeitos estimados, em porcentagem, das variáveis e suas interações sobre o rendimento em extração de óleo. T x RM - Interação entre a temperatura e relação molar.; T x G - Interação entre a temperatura e a granulometria.; RM x G - Interação entre relação molar e a granulometria.

Verifica-se que os efeitos dos fatores não se apresentaram estatisticamente significativos ao nível de 5 % de significância ($p \leq 0,05$). A Figura 5.9 apresenta a estimativa dos efeitos de cada variável e suas interações sobre o rendimento em extração do óleo.

A granulometria foi a variável que mais favoreceu a extração do óleo das sementes de pinhão-manso, promovendo um aumento de 34,41 % no rendimento. Esse resultado também pode ser facilmente evidenciado com os dados da Tabela 5.4, pág. 80. Comparando os experimentos 03 (48,20 % de óleo extraído) e 08 (106,32 % de óleo extraído), nos quais foi utilizada a temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 30 variando apenas a granulometria (sementes inteiras e sementes trituradas), observou-se uma grande diferença no rendimento de óleo extraído (58,12 %).

A Figura 5.10 apresenta o gráfico do efeito da granulometria sobre o rendimento em extração de óleo.

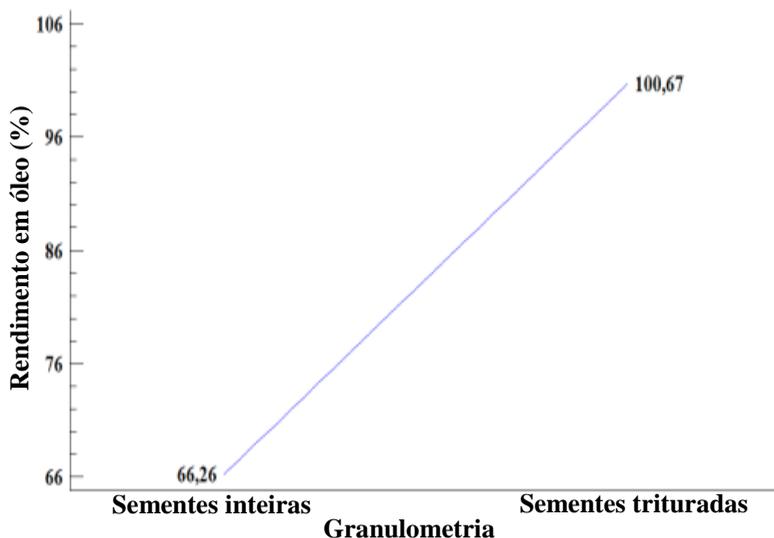


Figura 5.10. Gráfico do efeito da granulometria sobre o rendimento em extração de óleo.

A diminuição do tamanho das partículas favoreceu o contato entre o etanol e o óleo presente nas sementes, promovendo então uma maior extração. Segundo Lim *et al.* (2010) para diferentes tamanhos de partículas de sementes de pinhão-manso, aquelas com menor tamanho geralmente exibem uma maior eficiência em extração de óleo, devido à maior superfície de contato e menor resistência proporcionado pela casca das sementes, pois o invólucro exterior das sementes é rígido o que torna a extração do óleo mais difícil.

Em relação à temperatura, esta também favoreceu a extração do óleo, promovendo um aumento de 3,63 % no rendimento, uma porcentagem bem inferior quando comparada ao efeito da granulometria.

O baixo efeito da temperatura pode ser observado comparando os valores dos rendimentos dos experimentos 05 (95,81 % de óleo extraído) e 06 (81,82 % de óleo extraído), nos quais foi utilizada a relação molar de 1 : 10, sementes trituradas variando apenas a temperatura (de 245 °C para 265 °C), sendo que o aumento desta ocasionou um pequeno aumento no rendimento (13,99 %). Por outro lado, ao comparar os experimentos 01 (77,61 % de óleo extraído) e 02 (64,75 % de óleo extraído), empregando a relação molar de 1 : 10, sementes inteiras e variando apenas a temperatura (de 245 °C para 265

°C), o aumento da temperatura acarretou uma ligeira diminuição no rendimento de óleo extraído (-12,86 %).

A Figura 5.11 apresenta o gráfico do efeito da temperatura sobre o rendimento em extração de óleo.

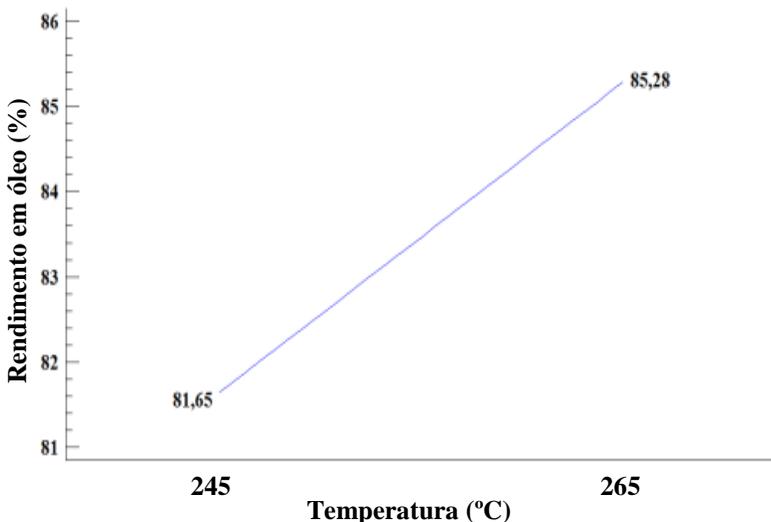


Figura 5.11. Gráfico do efeito da temperatura sobre o rendimento em extração de óleo.

Percebe-se que elevação da temperatura (de 245 °C para 265 °C) provocou um pequeno aumento no rendimento de óleo extraído (3,63 %), este efeito sendo bem inferior ao da diminuição da granulometria (34,41 %).

Segundo Girardi (2010), o aumento da temperatura juntamente com o aumento da pressão favorece a extração, principalmente quando ultrapassa as condições críticas do solvente, pois características como densidade, viscosidade e difusividade são alteradas.

A relação molar teve efeito negativo sobre a extração do óleo das sementes de pinhão-mansão, valor este correspondendo a -6,09 %. O efeito da relação molar pode ser verificado comparando os experimentos 02 (64,75 % de óleo extraído) e 03 (48,20 % de óleo extraído), nos quais foi utilizada a temperatura de 265 °C, sementes inteiras e variando apenas a relação molar (1 : 10 e 1 : 30), sendo que tal elevação na relação molar ocasionou um decréscimo do rendimento. Tal decréscimo também pode ser verificado ao se comparar os experimentos 01 (77,61 % de óleo extraído) e 04 (48,42 % de óleo extraído), nos quais foram

utilizadas a temperatura de 245 °C e sementes inteiras variando apenas a relação molar (de 1 : 10 para 1 : 30), o rendimento teve um decréscimo em 29,19 %.

A Figura 5.12 apresenta o gráfico do efeito da relação molar sobre o rendimento em extração de óleo.

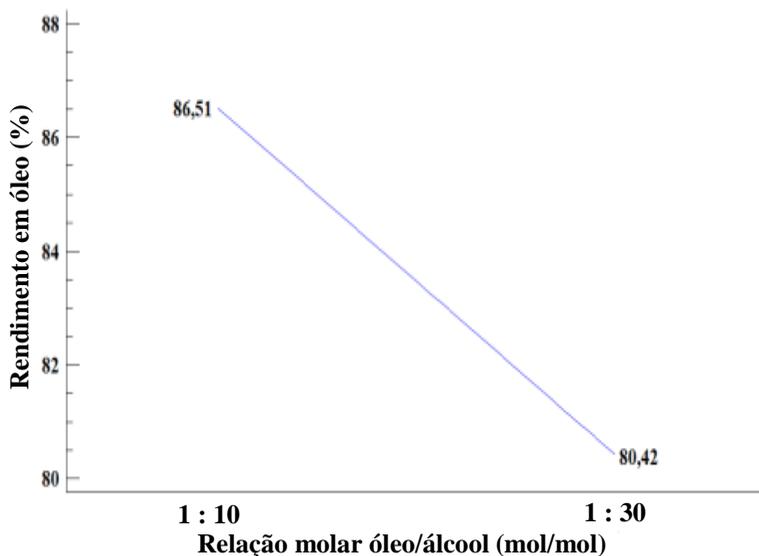


Figura 5.12. Gráfico do efeito da relação molar sobre o rendimento em extração de óleo.

Em relação às interações entre as variáveis, verificou-se que todas apresentaram efeitos positivos sobre a extração do óleo, sendo que a interação entre a relação molar e a granulometria foi a que obteve melhor rendimento. Os valores de tais efeitos foram respectivamente de 16,78 % entre a relação molar e a granulometria, de 10,17 % entre a temperatura e a granulometria e de 3,07 % entre a temperatura e a relação molar.

A Figura 5.13 apresenta o gráfico do rendimento contra a interação entre a relação molar e a granulometria. Observa-se que o aumento na relação molar juntamente com a diminuição do tamanho das partículas das sementes proporcionou um aumento na extração do óleo.

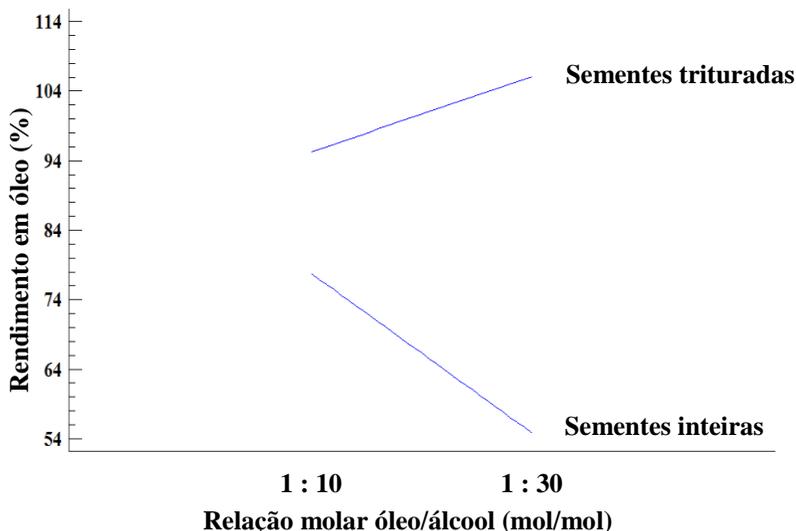


Figura 5.13. Gráfico bidimensional do rendimento em óleo contra a interação entre relação molar e a granulometria.

Verifica-se também que, para sementes trituradas o aumento na relação molar provocou um efeito positivo sobre a extração do óleo. Porém, efeito contrário foi observado ao se utilizar sementes inteiras, pois ao se elevar a relação molar de 1 : 10 para 1 : 30, o rendimento diminuiu. Para a relação molar de 1 : 10, a diminuição do tamanho das partículas das sementes de pinhão-manso provocou uma variação no rendimento menor (aproximadamente 16 %) do que para a relação molar de 1 : 30 (aproximadamente 50 %).

A Figura 5.14 apresenta o gráfico do rendimento contra a interação entre a temperatura e a granulometria. Observa-se que o aumento na temperatura juntamente com a diminuição do tamanho das partículas das sementes proporciona um aumento na extração do óleo.

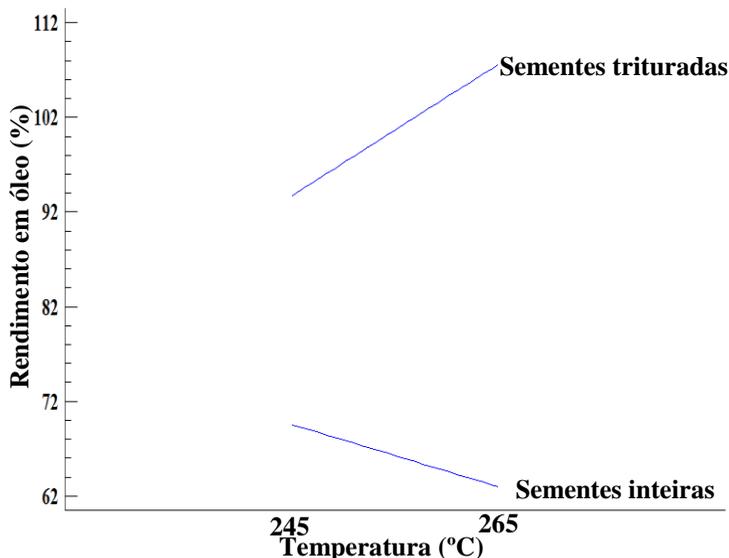


Figura 5.14. Gráfico bidimensional do rendimento em óleo contra a interação entre temperatura e a granulometria.

Para sementes trituradas o aumento na temperatura provocou um efeito positivo sobre a extração do óleo. Porém, efeito inverso foi observado ao se utilizar sementes inteiras. Ao se utilizar a temperatura de 245 °C, a diminuição do tamanho das partículas das sementes, proporcionou uma variação no rendimento menor (aproximadamente 24 %) do que para a temperatura de 265 °C (aproximadamente 43 %), sendo que os melhores rendimentos são obtidos para essa temperatura.

A Figura 5.15 apresenta o gráfico do rendimento contra a interação entre a temperatura e a relação molar. Observa-se que para a relação molar de 1 : 10 o aumento da temperatura proporciona um pequeno aumento no rendimento (aproximadamente 0,5 %) enquanto para a relação molar de 1 : 30 esse aumento foi maior (aproximadamente 6,5 %).

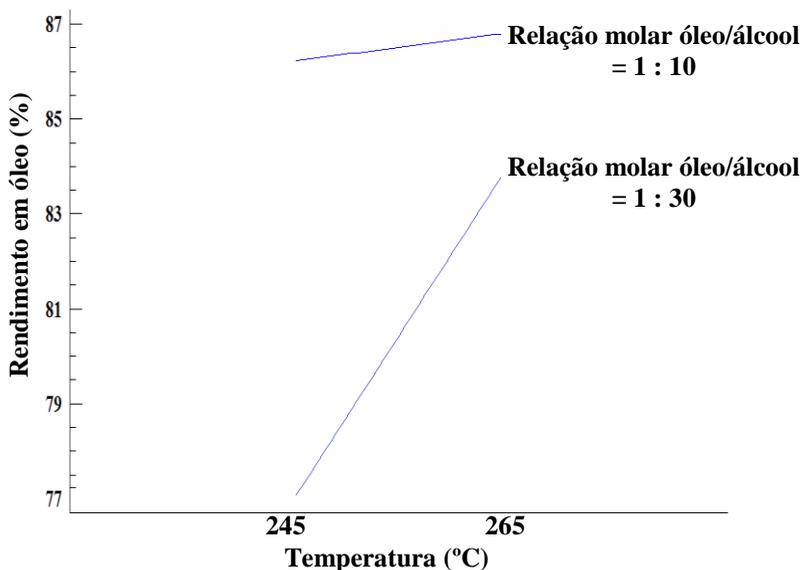


Figura 5.15. Gráfico bidimensional do rendimento em óleo contra a interação entre temperatura e a relação molar.

Os maiores rendimentos foram obtidos ao se empregar a temperatura de 265 °C e a relação molar de 1 : 10 e os menores rendimentos ao se utilizar a temperatura de 245 °C e a relação molar de 1 : 30.

5.3.2.2 Análise de variância para o rendimento em extração de óleo

Os dados apresentados na Tabela 5.4, pág. 80 também foram analisados utilizando análise de variância e os resultados obtidos para tal são apresentados na Tabela 5.6 a seguir.

Tabela 5.6. Análise de variância para o rendimento em extração de óleo.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc
Temperatura	26,4264	1	26,4264	0,08
Relação molar óleo/ácool	74,1762	1	74,1762	0,22
Granulometria	2368,78	1	2368,78	7,00
T x RM⁽¹⁾	18,8498	1	18,8498	0,06
T x G⁽²⁾	207,061	1	207,061	0,61
RM x G⁽³⁾	563,137	1	563,137	1,66
Erro	1353,4	4	338,35	-
Total	4611,83	10	-	-

R^2 - 0,7065

¹T x RM - Interação entre a temperatura e relação molar.

²T x G - Interação entre a temperatura e a granulometria.

³RM x G - Interação entre relação molar e a granulometria.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,7065, isto significa que 70,65 % das variações são explicadas ou ajustadas pelo modelo. Sendo assim, foram estimadas as superfícies de resposta para o planejamento onde se observa o comportamento do processo de extração do óleo das sementes de pinhão-manso.

A Figura 5.16, pág. 90, apresenta a superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo, utilizando as temperaturas de 245 °C, 255 °C e 265 °C, para a interação entre a relação molar e a granulometria.

Observa-se que os maiores rendimentos são obtidos utilizando a relação molar de 1 : 30 e sementes trituradas, e os menores rendimentos na relação molar de 1 : 30 e sementes inteiras.

Percebe-se também que à medida que se tem um aumento na temperatura, a faixa de rendimento por volta de 80 % vai diminuindo e os rendimentos nas faixas de 50 % e 100 % aumentando.

A Figura 5.17, pág. 91, apresenta a superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo, utilizando as relações molares de 1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30, para a interação entre a temperatura e a granulometria.

Observa-se que os maiores rendimentos são obtidos utilizando a temperatura de 265 °C e sementes trituradas, e os menores rendimentos na temperatura de 265 °C e sementes inteiras.

Verifica-se também que à medida que se tem um aumento na relação molar, a faixa de rendimento por volta de 85 % vai diminuindo e os rendimentos nas faixas de 60 % e 100 % aumentando.

Para relação molar de 1 : 10, em média os rendimentos estão por volta de 85 %, sendo que observa-se um pequeno aumento no rendimento ao se utilizar as sementes trituradas em temperaturas superiores (na faixa de 260 °C a 265 °C).

Para a relação molar de 1 : 20, os rendimentos na faixa de 85 % são menores do que para a relação molar de 1 : 10, e se tem uma diminuição no rendimento ao se utilizar as sementes inteiras e um aumento ao se utilizar as sementes trituradas.

Já para a relação molar de 1 : 30, percebe-se que ao se utilizar as sementes inteiras, o aumento de temperatura não influencia em praticamente nada no rendimento, porém, para sementes trituradas o aumento na relação molar proporciona um aumento no rendimento em óleo na faixa de temperaturas entre 250 °C a 265 °C.

A Figura 5.18, pág. 92, apresenta a superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo, utilizando sementes inteiras (entre 1,5 a 2 cm de comprimento), sementes cortadas ao meio (partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas (partículas maiores que 355 µm e menores que 1,70 mm), para a interação entre a temperatura e a relação molar.

Ao se utilizar as sementes inteiras verifica-se que os maiores rendimentos são obtidos para a relação molar 1 : 10 entre as temperaturas de 240 °C a 265 °C, e os menores rendimentos para relação molar por volta de 1 : 30 e temperaturas nas faixas de 260 °C a 265 °C.

Para sementes cortadas ao meio o rendimento em óleo ficou entre as faixas 75 % a 85 %, não sofrendo grandes alterações com o aumento da temperatura (de 240 °C para 265 °C) ou da relação molar (de 1 : 10 para 1 : 30).

Para sementes trituradas o aumento na relação molar juntamente com o aumento da temperatura, favoreceu a extração do óleo, possibilitando melhores rendimentos nas faixas de temperatura entre 260 °C a 265 °C e relação molar óleo/álcool por volta de 1 : 30.

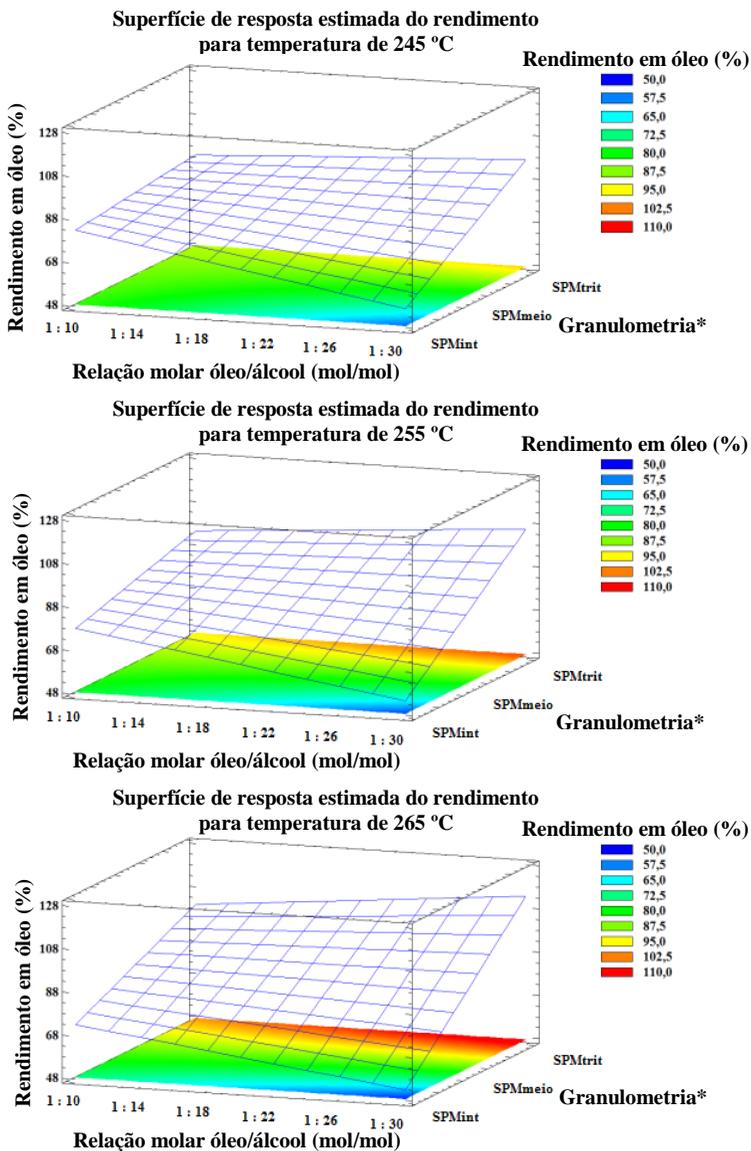


Figura 5.16. Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo para a interação entre a relação molar e a granulometria nas temperaturas de 245 °C, 255 °C e 265 °C. *Granulometria: SPMint - entre 1,5 a 2 cm de comprimento.; SPMmeio - partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.; SPMtrit - partículas maiores que 355 μm e menores que 1,70 mm.

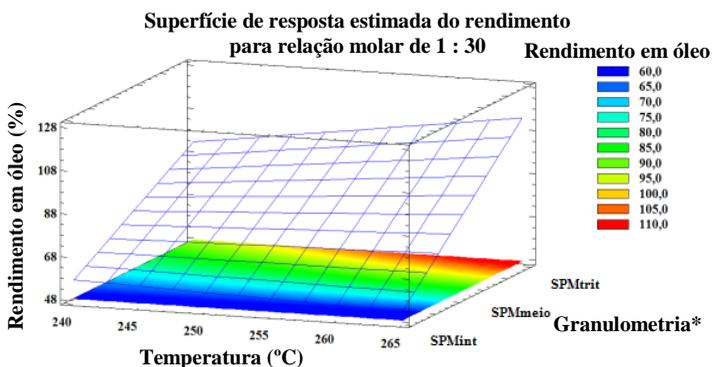
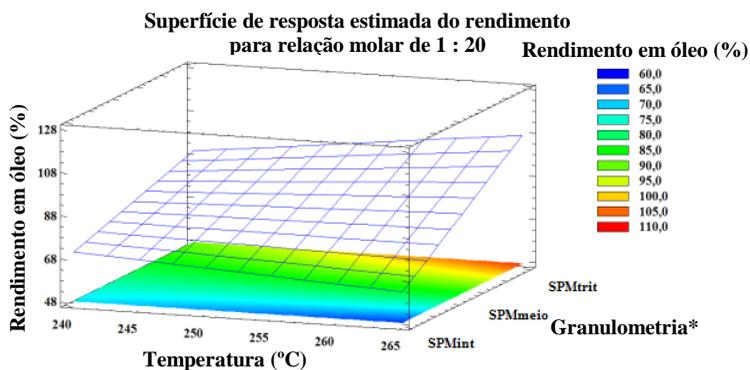
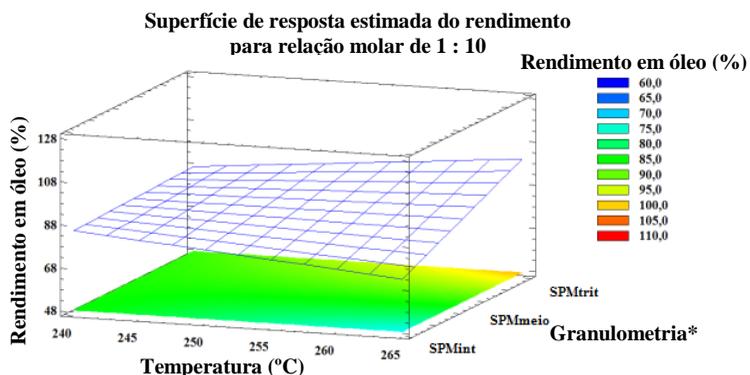


Figura 5.17. Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo e para a interação entre a temperatura e a granulometria nas relações molares de 1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30. *Granulometria: SPMint - entre 1,5 a 2 cm de comprimento.; SPMmeio - partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.; SPMtrit - partículas maiores que 355 μ m e menores que 1,70 m

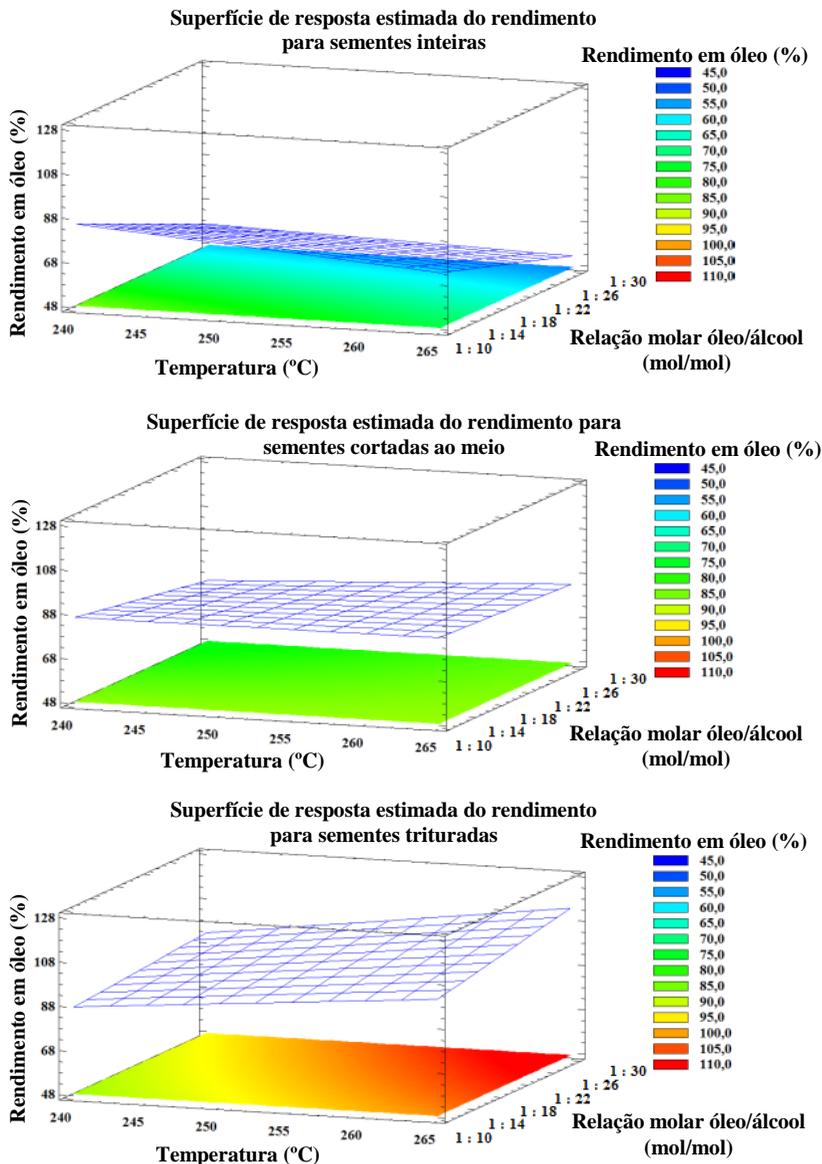


Figura 5.18. Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo e para a interação entre a temperatura e a relação molar, para sementes inteiras (entre 1,5 a 2 cm de comprimento), sementes cortadas ao meio (partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas (partículas maiores que 355 μm e menores que 1,70 mm).

Então, através dos resultados estimados sobre as interações entre as variáveis independentes (temperatura, relação molar óleo/álcool e granulometria) foi possível traçar a superfície de resposta, que relacionava os três fatores simultaneamente.

A Figura 5.19 apresenta a superfície de resposta estimada para tal relação.

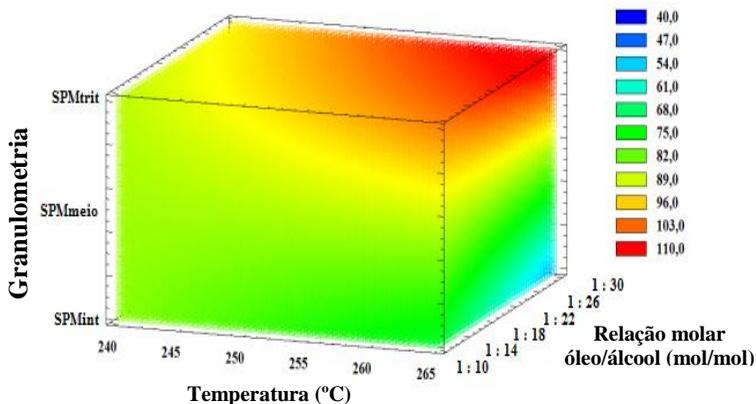


Figura 5.19. Superfície de resposta estimada do rendimento em extração de óleo e para a interação entre a temperatura, a relação molar e a granulometria.

Analisando a estimativa da Figura 5.19, verificou-se então que os melhores rendimentos em extração do óleo, das sementes de pinhão-manso no reator supercrítico foram em temperaturas entre 260 °C a 265 °C, relações molares óleo/álcool entre 1 : 26 a 1 : 30 e partículas de sementes trituradas. Devendo-se provavelmente, pois, as partículas trituradas, juntamente com o aumento da relação molar propiciaram um maior contato do óleo com o etanol, e o aumento da temperatura favoreceu as condições críticas do solvente, como densidade, viscosidade e difusividade, levando a um aumento na eficiência do processo de extração.

5.3.2.3 Efeito das variáveis independentes sobre o rendimento em produção de biodiesel

Da mesma forma que foi feito para o rendimento em extração do óleo, determinaram-se os efeitos de cada variável independente

(temperatura, relação molar e granulometria) sobre o rendimento em produção de biodiesel e por fim o efeito de suas interações.

Os valores estimados para tais efeitos são apresentados na Tabela 5.7 a seguir.

Tabela 5.7. Efeitos das variáveis e de suas interações sobre o rendimento da produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.

Fatores	Efeito	Erro padrão	P-Valor
Temperatura	1,407	6,4625	0,8382 ^(a)
Relação molar óleo/álcool	- 11,157	6,4625	0,1593 ^(a)
Granulometria	12,397	6,4625	0,1275 ^(a)
T x RM^(b)	- 1,632	6,4625	0,8130 ^(a)
T x G^(c)	- 1,267	6,4625	0,8541 ^(a)
RM x G^(d)	5,607	6,4625	0,4345 ^(a)

^a Não significativo ao nível de 5 % de significância ($p \leq 0,05$).

^b Interação entre a temperatura e a relação molar.

^c Interação entre a temperatura e a granulometria.

^d Interação entre a relação molar e a granulometria.

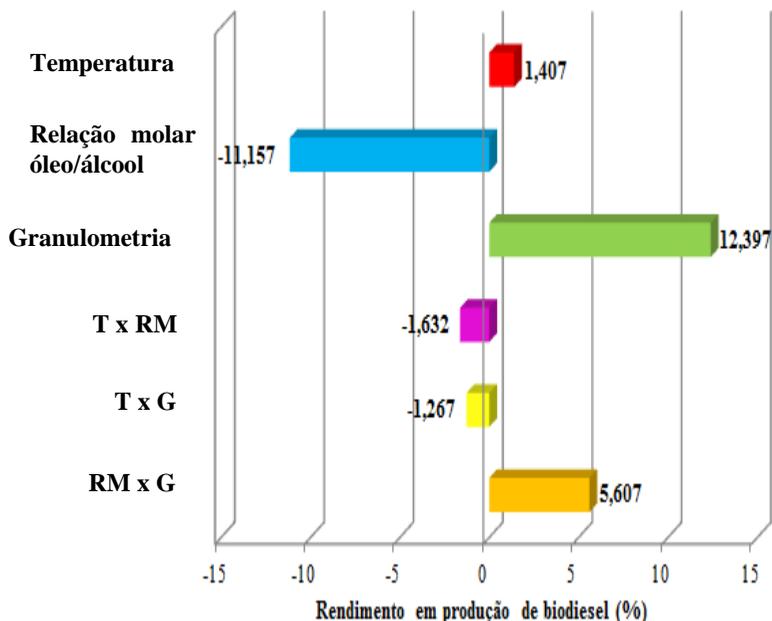


Figura 5.20. Efeitos estimados, em porcentagem, das variáveis e suas interações sobre o rendimento em produção de biodiesel. T x RM - Interação entre a temperatura e relação molar.; T x G - Interação entre a temperatura e a granulometria.; RM x G - Interação entre relação molar e a granulometria.

Verifica-se que os efeitos dos fatores não se apresentaram estatisticamente significativos ao nível de 5 % de significância ($p \leq 0,05$). A Figura 5.20 apresenta a estimativa dos efeitos de cada variável e suas interações sobre o rendimento em produção de biodiesel.

A granulometria foi a variável que mais favoreceu a produção de biodiesel, a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico, promovendo um aumento de 12,39 % no rendimento. Esse resultado também pode ser evidenciado a partir dos dados da Tabela 5.4, pág. 80. Comparando os experimentos 03 (29,44 % de biodiesel produzido) e 08 (49,00 % de biodiesel produzido), nos quais foi utilizada a temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 30 variando apenas a granulometria (sementes inteiras e sementes trituradas), evidencia-se um aumento no rendimento em produção de biodiesel, indicando o efeito positivo da granulometria.

A Figura 5.21 apresenta o gráfico do efeito da granulometria sobre o rendimento em produção de biodiesel.

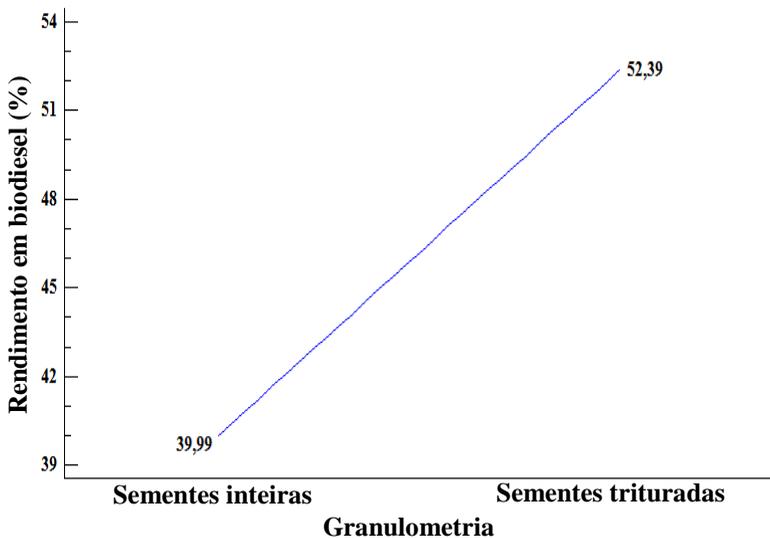


Figura 5.21. Gráfico do efeito da granulometria sobre o rendimento em produção de biodiesel.

A temperatura também favoreceu a produção de biodiesel, promovendo um aumento de 1,40 % no rendimento, porcentagem esta, bem inferior a da granulometria (12,39 %).

O baixo efeito da temperatura pode ser observado comparando o rendimento dos experimentos 07 (47,67 % de biodiesel produzido) e 08 (49,00 % de biodiesel produzido), nos quais foi utilizada a relação molar de 1 : 30, sementes trituradas variando apenas a temperatura (de 245 °C para 265 °C), sendo que o aumento desta ocasionou um pequeno aumento no rendimento, de apenas 1,33 %. Por outro lado, ao comparar o experimento 03 (29,44 % de biodiesel produzido), no qual foi utilizada a temperatura de 265 °C, relação molar 1 : 30 e sementes inteiras, e o experimento 04 (31,22 % de biodiesel), no qual foi utilizada a temperatura de 245 °C, mesma relação molar e granulometria de sementes, verificou-se que mesmo com o aumento da temperatura não houve aumento no rendimento, mas sim, um decréscimo (1,78 %).

A Figura 5.22 apresenta o gráfico do efeito da temperatura sobre o rendimento em produção de biodiesel.

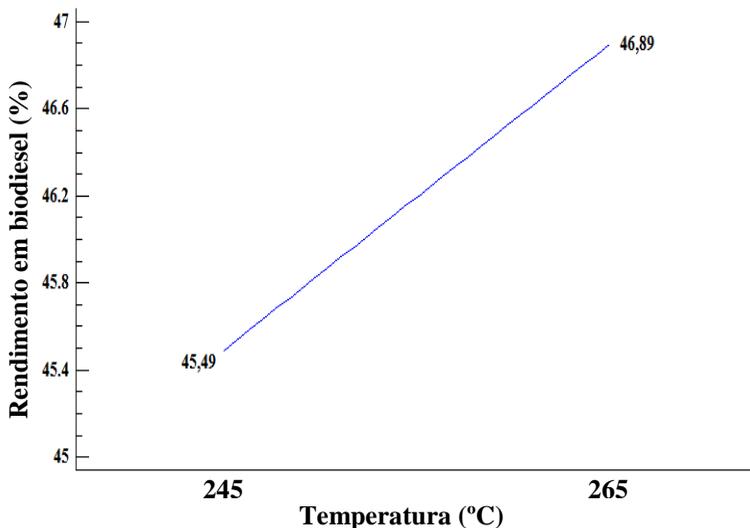


Figura 5.22. Gráfico do efeito da temperatura sobre o rendimento em produção de biodiesel.

O efeito benéfico da temperatura deve-se provavelmente a formação de uma única fase entre o álcool e o óleo, em condições supercríticas, pois o parâmetro de solubilidade do etanol é alterado, ficando bem próximo o do óleo (RATHORE e MADRAS, 2007).

Já a relação molar, teve efeito negativo sobre a produção de biodiesel, valor este correspondendo a -11,15 %. O efeito da relação molar pode ser verificado comparando os experimentos 02 (50,66 % de biodiesel produzido) e 03 (29,44 % de biodiesel produzido), nos quais foi utilizada a temperatura de 265 °C, sementes inteiras, variando apenas a relação molar (de 1 : 10 para 1 : 30), sendo que este aumento ocasionou um decréscimo do rendimento (21,22 %). Tal decréscimo também pode ser verificado comparando os experimentos 01 (43,53 % de biodiesel produzido) e 04 (31,22 % de biodiesel produzido), ao ser utilizada a temperatura de 245 °C, sementes inteiras variando apenas a relação molar (de 1 : 10 para 1 : 30), o rendimento teve um decréscimo de 12,31 %.

A Figura 5.23 apresenta o gráfico do efeito da relação molar sobre o rendimento em produção de biodiesel.

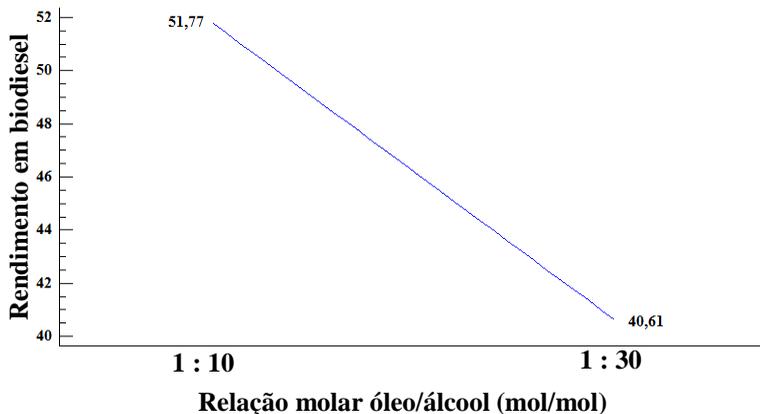


Figura 5.23. Gráfico do efeito da relação molar sobre o rendimento em produção de biodiesel.

Sob o ponto de vista termodinâmico esperava-se que o aumento da relação molar (óleo/álcool) fosse capaz de deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, promovendo um aumento no rendimento em biodiesel, possivelmente, devido ao aumento da área de contato entre o etanol e os triglicerídeos.

Porém, sob a ótica da cinética, o aumento da razão molar (óleo/álcool) levou a uma diminuição da concentração triglicerídeos no meio reacional, o que pode ter desfavorecido a produção de biodiesel.

Neste sentido, se pode argumentar que, dentro da faixa experimental investigada, o regime cinético está dominando o regime termodinâmico, e em relação aos efeitos, o aumento da relação molar reduziu o rendimento em produção de biodiesel. (SANTOS, 2009).

Em relação às interações entre as variáveis, verificou-se que nem todas apresentaram efeito positivo sobre o rendimento em biodiesel. A interação entre a temperatura e a relação molar e entre a temperatura e a granulometria provocaram efeitos negativos de 1,63 % e 1,26 % respectivamente, sobre o rendimento em produção de biodiesel. Já a interação entre a relação molar e a granulometria teve efeito positivo na ordem de 5,60 %.

A Figura 5.24 apresenta o gráfico do rendimento em biodiesel contra a interação entre a relação molar e a granulometria.

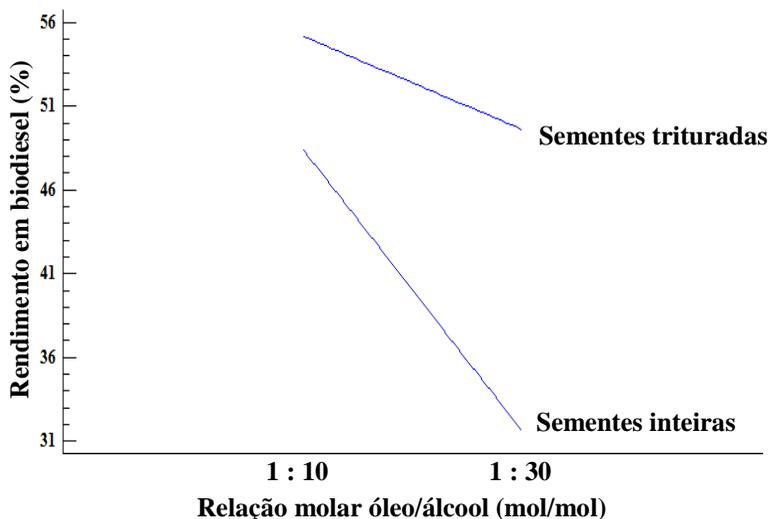


Figura 5.24. Gráfico bidimensional do rendimento em biodiesel contra a interação entre relação molar e a granulometria.

Observa-se que, mesmo o efeito da interação sendo positivo (5,60 %), para ambas granulometrias o aumento da relação molar provocou uma diminuição do rendimento. Para as sementes trituradas essa diminuição foi de aproximadamente 5 % no valor de rendimento e para as sementes inteiras foi de aproximadamente 16 %. Tais diminuições podem ser verificadas analisando os dados apresentados na Tabela 5.4, pág. 80. Ao se comparar os experimentos 05 (rendimento em biodiesel de 53,36 %) e 08 (rendimento em biodiesel de 49,00 %), ambos executados à temperatura de 265 °C, utilizando sementes trituradas e variando apenas a relação molar de 1 : 10 para 1 : 30, verifica-se uma diminuição no rendimento em biodiesel de 4,36 %. E ao comparar os experimentos 02 (rendimento em biodiesel 50,66 %) e 03 (rendimento em biodiesel de 29,44 %), ambos executados na mesma temperatura (265 °C) e granulometria (sementes inteiras), variando apenas a relação molar (de 1 : 10 para 1 : 30), verifica-se uma diminuição no rendimento de 21,22 %. Já ao analisar o efeito da granulometria sobre uma determinada relação molar, observa-se um aumento no rendimento. Para a relação molar de 1 : 10, esse aumento foi de aproximadamente 7 % e para a relação molar de 1 : 30, o aumento foi de aproximadamente 17 % no rendimento. Tais aumentos podem ser verificados analisando os experimentos 01 (rendimento em biodiesel de

43,53 %) e 06 (rendimento em biodiesel de 54,41 %), os quais foram executados a uma temperatura de 245 °C, relação molar de 1 : 10, variando apenas a granulometria das sementes (de sementes inteiras para sementes trituradas), a diminuição no tamanho das partículas das sementes de pinhão-manso proporcionou um aumento de 10,88 % no rendimento. Para a relação molar de 1 : 30, ao se analisar os experimentos 04 (rendimento em biodiesel de 31,22 %) e 07 (rendimento em biodiesel de 47,67 %), ambos realizados na mesma temperatura (245 °C), variando a granulometria das sementes (de sementes inteiras para sementes trituradas), verifica-se um aumento no rendimento de 16,45 %. Desta forma, percebe-se que o efeito positivo desta interação se deve principalmente ao efeito proporcionado pela diminuição da granulometria.

Para tal interação, verifica-se que os melhores rendimentos foram obtidos ao se empregar a relação molar de 1 : 10 e sementes trituradas (experimentos 05 e 06), e os menores rendimentos foram observados para relação molar de 1 : 30 e sementes inteiras (experimentos 03 e 04).

A Figura 5.25 apresenta o gráfico do rendimento em biodiesel contra a interação entre a temperatura e a granulometria.

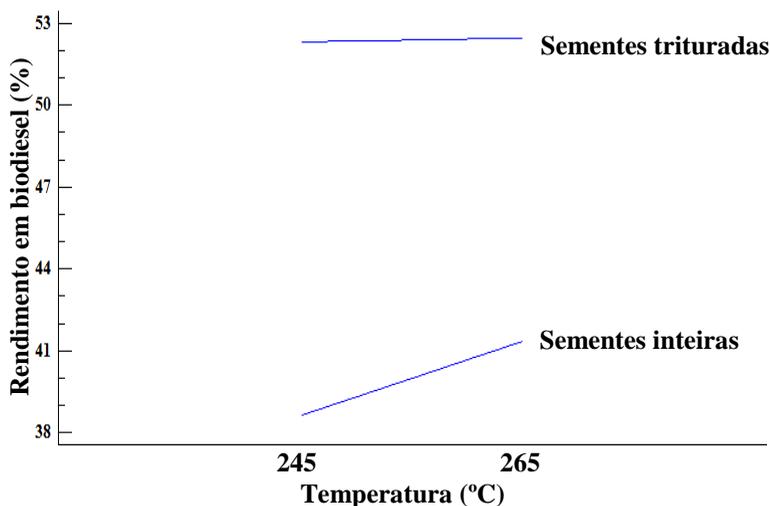


Figura 5.25. Gráfico bidimensional do rendimento em biodiesel contra a interação entre temperatura e a granulometria.

Observa-se que o aumento da temperatura juntamente com a diminuição do tamanho das partículas das sementes proporcionou um

aumento no rendimento em biodiesel, porém, verifica-se que o rendimento sofreu uma maior variação quando a temperatura de 245 °C foi empregada (aproximadamente 14 %) do que para a temperatura de 265 °C (aproximadamente 11 %). Para sementes trituradas o aumento da temperatura (de 245 °C para 265 °C) proporcionou um aumento menor que 1 % no rendimento em biodiesel, já para as sementes inteiras esse aumento foi maior que 2 %, aproximadamente.

Pela Figura 5.25 percebe-se que os melhores resultados da interação entre a temperatura e a granulometria foram observados para a temperatura de 265 °C e sementes trituradas (experimentos 05 e 08) e os menores rendimentos foram observados ao se empregar a temperatura de 245 °C e sementes inteiras (experimento 01 e 04).

A Figura 5.26 apresenta o gráfico do rendimento contra a interação entre a temperatura e a relação molar.

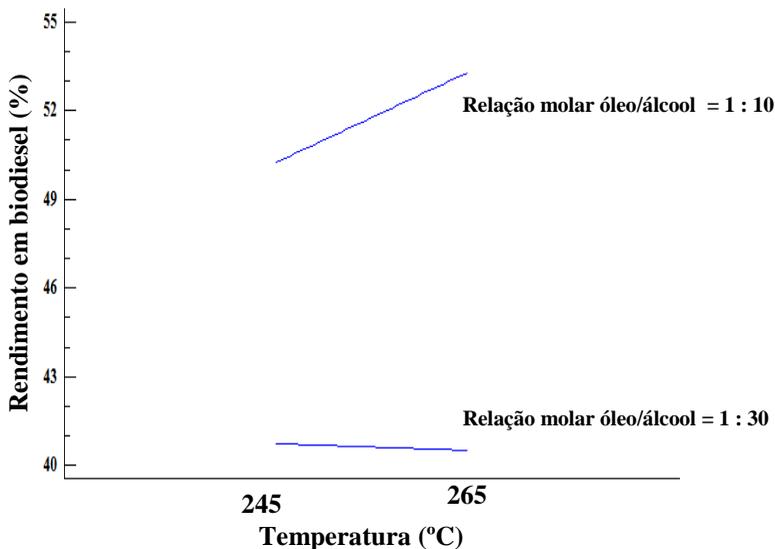


Figura 5.26. Gráfico bidimensional do rendimento em biodiesel contra a interação entre temperatura e a relação molar.

Observa-se que para a relação molar de 1 : 10, o aumento da temperatura (de 245 °C para 265 °C) proporcionou um aumento no rendimento de aproximadamente 3 %, sendo que para tal relação molar, os rendimentos são superiores ao se empregar a relação 1 : 30. Para a relação molar de 1 : 30 o aumento da temperatura proporcionou uma

diminuição no rendimento de aproximadamente 0,5 %, ficando desta forma evidenciada o efeito negativo da interação entre a temperatura e a relação molar.

Através da Figura 5.26 percebe-se que os melhores resultados da interação entre a temperatura e a relação molar foram observados para a temperatura de 265 °C e relação molar de 1 : 10 e os menores rendimentos foram observados ao se empregar a temperatura de 265 °C e relação molar de 1 : 30.

5.3.2.4 Análise de variância para o rendimento em produção de biodiesel

Os dados em relação ao rendimento em biodiesel apresentados na Tabela 5.4, pág. 80, também foram analisados utilizando análise de variância e os resultados obtidos para tal, são apresentados na Tabela 5.8 a seguir.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6541, isto significa que 65,41 % das variações são explicadas ou ajustadas pelo modelo. Sendo assim, foram estimadas as superfícies de resposta para o planejamento onde se observa o comportamento do processo de produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.

Tabela 5.8. Análise de variância para o rendimento em produção de biodiesel.

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc
Temperatura	3,9621	1	3,9621	0,05
Relação molar óleo/álcool	248,98	1	248,98	2,98
Granulometria	307,396	1	307,396	3,68
T x RM⁽¹⁾	5,3301	1	5,3301	0,06
T x G⁽²⁾	3,2131	1	3,2131	0,04
RM x G⁽³⁾	62,8881	1	62,8881	0,75
Erro	334,112	4	83,528	-
Total	965,881	10	-	-

R^2 – 0,6541

¹T x RM - Interação entre a temperatura e relação molar.

²T x G - Interação entre a temperatura e a granulometria.

³RM x G - Interação entre relação molar e a granulometria.

A Figura 5.27, pág. 103, apresenta a superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel, utilizando as temperaturas de 245 °C, 255 °C e 265 °C, para a interação entre a relação molar e a granulometria. Observa-se que os maiores rendimentos são obtidos utilizando a relação molar de 1 : 10 e sementes trituradas, e os menores rendimentos na relação molar de 1 : 30 e sementes inteiras. Percebe-se também que à medida que se tem um aumento na temperatura, a faixa de rendimento por volta de 30 a 40 % vão diminuindo e os rendimentos nas faixas de 54 a 57 % aumentando.

A Figura 5.28, pág. 104, apresenta a superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel, utilizando as relações molares de 1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30, para a interação entre a temperatura e a granulometria. Verifica-se que ao se utilizar a relação molar de 1 : 10, as sementes trituradas proporcionam um maior rendimento em uma maior faixa de temperatura, tal rendimento decresce com o aumento do tamanho das partículas de sementes e com a diminuição da temperatura. Como podem ser observados, os rendimentos para sementes trituradas ficam na faixa de 52 a 54 % para a faixa de temperatura que se estende de 240 °C a 265 °C, já para as sementes inteiras o rendimento varia de, aproximadamente 44 % a 52 %, com aumento de temperatura.

Para a relação molar de 1 : 20, tem-se uma tendência de rendimentos na faixa de 44 % a 48 %, nos quais são evidenciados para sementes de granulometria intermediária (sementes cortadas ao meio) na faixa de temperatura entre 240 °C a 265 °C. Para tal relação molar os menores rendimentos são observados para temperaturas mais baixas e sementes inteiras (aproximadamente 38 % em produção de biodiesel) e os maiores rendimentos são verificados para sementes trituradas na faixa de temperatura entre 240 °C a 265 °C (rendimentos por volta de 52 % a 54 % em produção de biodiesel). Já para a relação molar de 1 : 30, percebe-se que ao se utilizar as sementes com granulometria maior, o aumento da temperatura não influencia no rendimento (aproximadamente 38 %), sendo que os melhores rendimentos são observados para sementes com menor tamanho de partículas e temperaturas na faixa de 240 °C a 255 °C (aproximadamente 50 % em produção de biodiesel).

A Figura 5.29, pág. 105, apresenta a superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel, utilizando sementes inteiras (entre 1,5 a 2 cm de comprimento), sementes cortadas ao meio (partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas

(partículas maiores que 355 μm e menores que 1,70 mm), para a interação entre a temperatura e a relação molar.

Ao se utilizar as sementes inteiras verifica-se que os maiores rendimentos (aproximadamente 50 % a 52 %) são obtidos para a relação molar 1 : 10 entre uma pequena faixa de temperatura (de 260 °C a 265 °C). Verifica-se que os menores rendimentos (aproximadamente 36 % a 38 %) são observados para relações molares maiores, na faixa de 1 : 22 a 1 : 30, e entre as temperaturas de 240 °C a 265 °C, sendo que para as relações molares menores, na faixa de 1 : 10 a 1 : 18, os rendimentos são de aproximadamente 44 % a 48 % entre as temperaturas estimadas.

Para sementes cortadas ao meio, os melhores rendimentos (aproximadamente 52 % a 54 %) são obtidos para a relação molar de 1 : 10 nas faixas de temperatura entre 255 °C a 265 °C e os menores (aproximadamente 40 %) para a relação molar 1 : 30 na faixa de temperatura de 240 °C a 265 °C.

Para sementes trituradas percebe-se que os melhores rendimentos (aproximadamente 54 %) são encontrados para as relações molares entre 1 : 10 a 1 : 14 na faixa de temperatura de 240 °C a 265 °C, Já os menores rendimentos são verificados para relação molar de 1 : 30 entre as temperaturas de 260 °C a 265 °C.

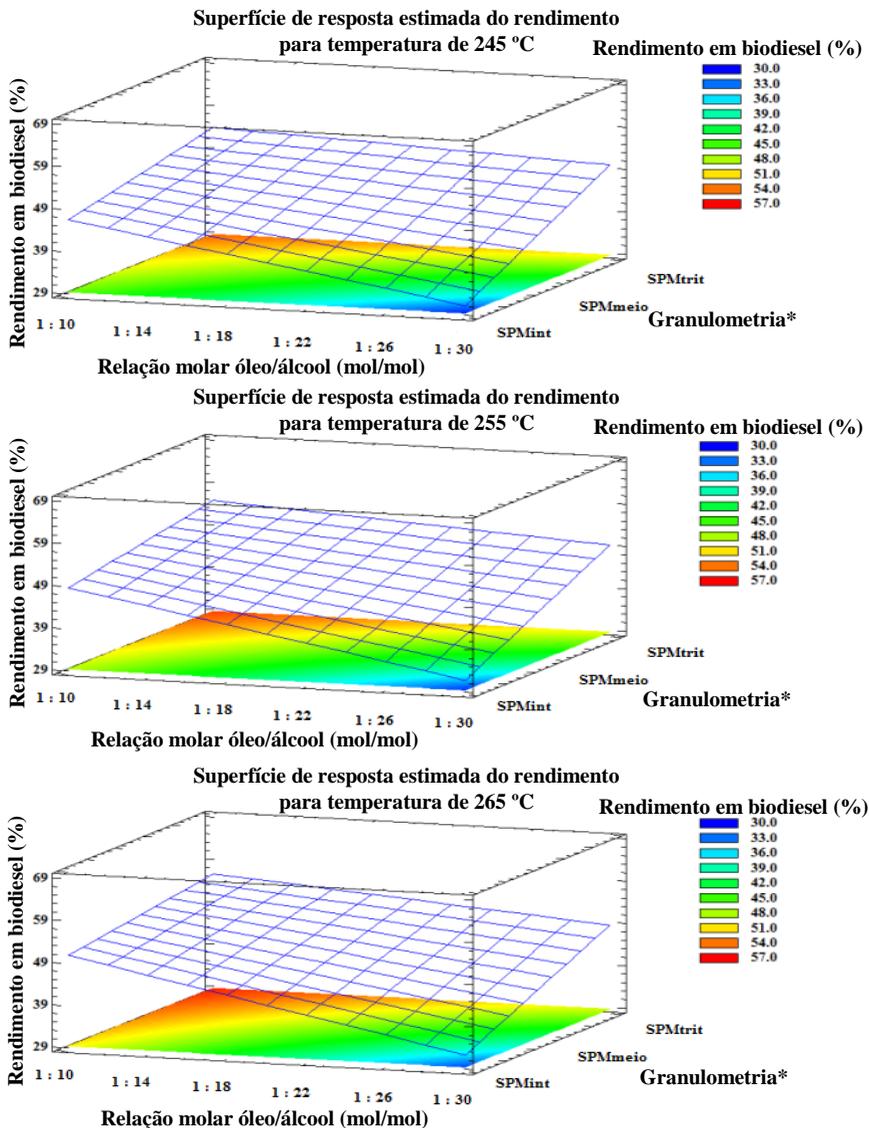


Figura 5.27. Superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a relação molar e a granulometria nas temperaturas de 245 °C, 255 °C e 265 °C. *Granulometria: SPMint - entre 1,5 a 2 cm de comprimento.; SPMmeio - partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.; SPMtrit - partículas maiores que 355 μ m e menores que 1,70 mm.

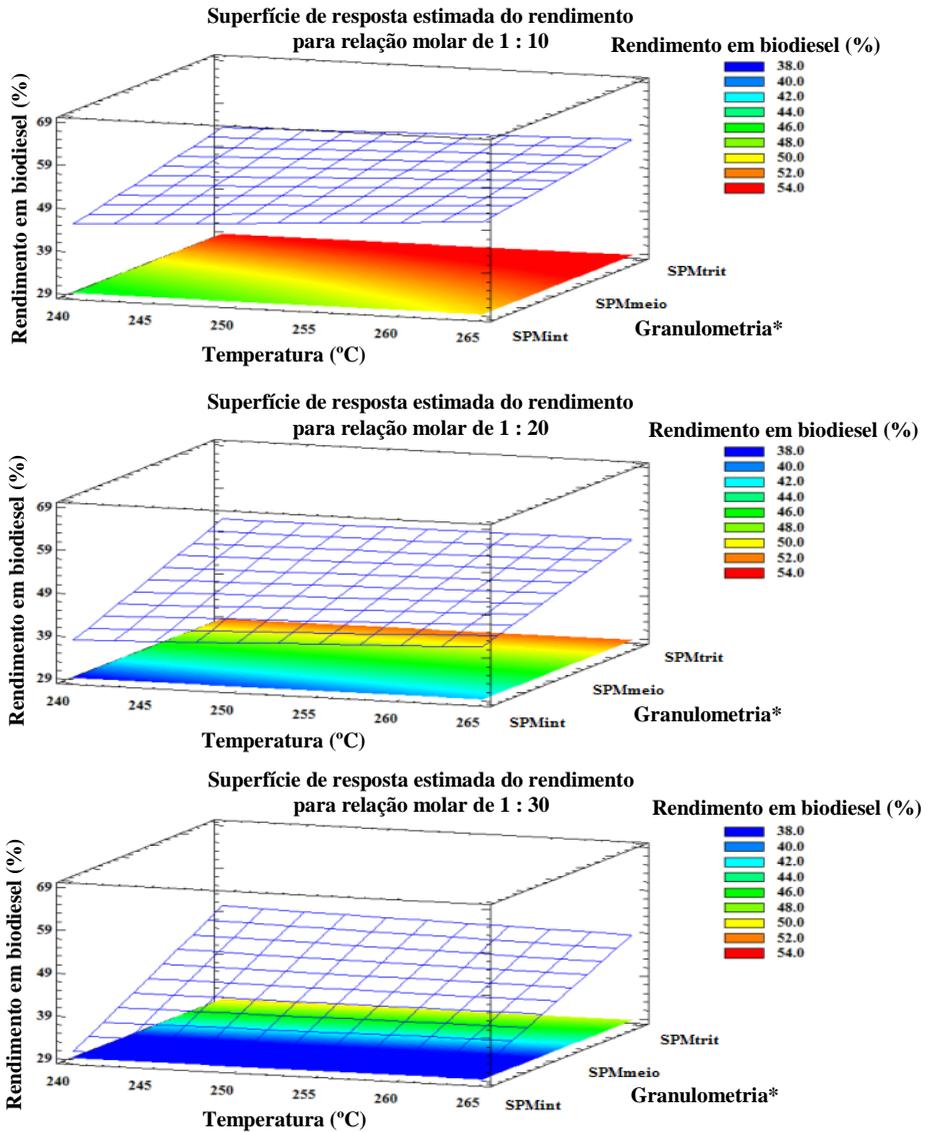


Figura 5.28. Superfície de resposta estimada para o rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a temperatura e a granulometria nas relações molares de 1 : 10, 1 : 20 e 1 : 30. *Granulometria: SPMint - entre 1,5 a 2 cm de comprimento.; SPMmeio - partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento.; SPMtrit - partículas maiores que 355 μ m e menores que 1,70 m

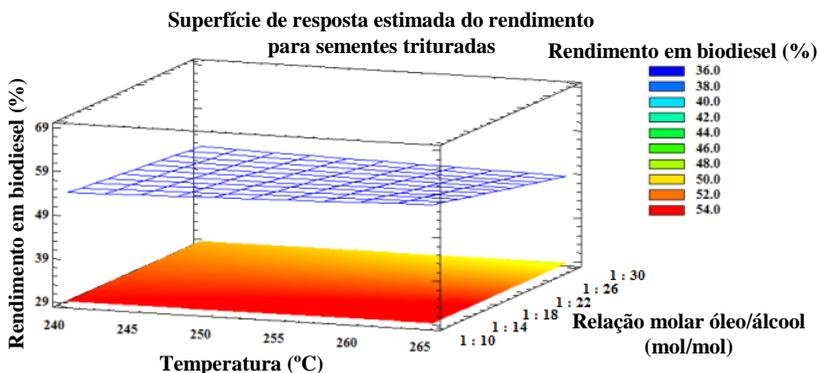
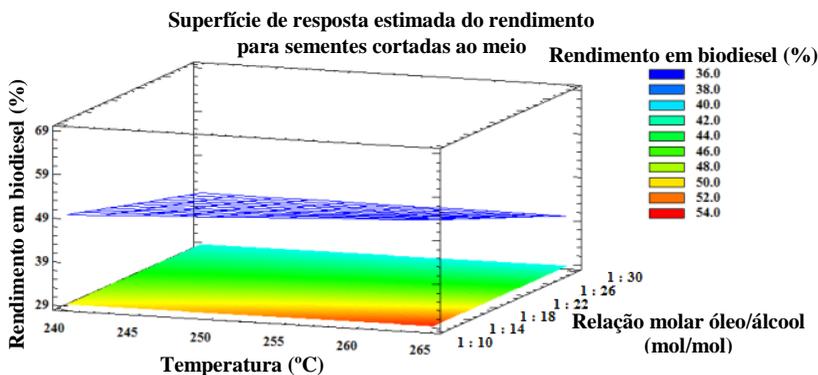
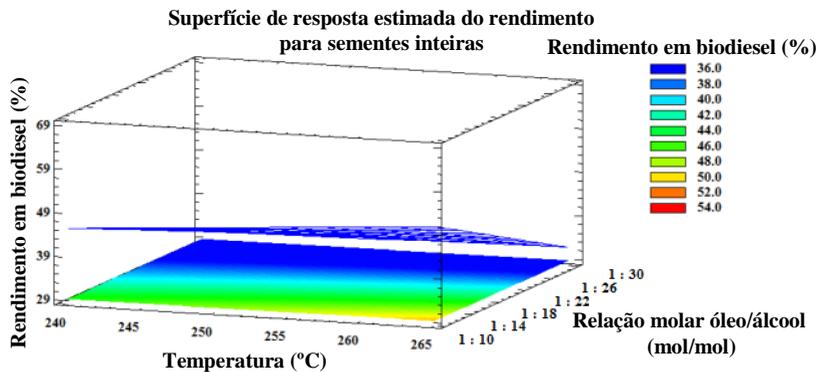


Figura 5.29. Superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a temperatura e a relação molar, para sementes inteiras (entre 1,5 a 2 cm de comprimento), sementes cortadas ao meio (partículas entre 0,75 a 1 cm de comprimento) e sementes trituradas (partículas maiores que 355 μm e menores que 1,70 mm).

Então, através dos resultados estimados sobre as interações entre as variáveis independentes (temperatura, relação molar óleo/álcool e granulometria) foi possível traçar a superfície de resposta, que relacionava os três fatores simultaneamente.

A Figura 5.30 apresenta a superfície de resposta estimada para tal relação.

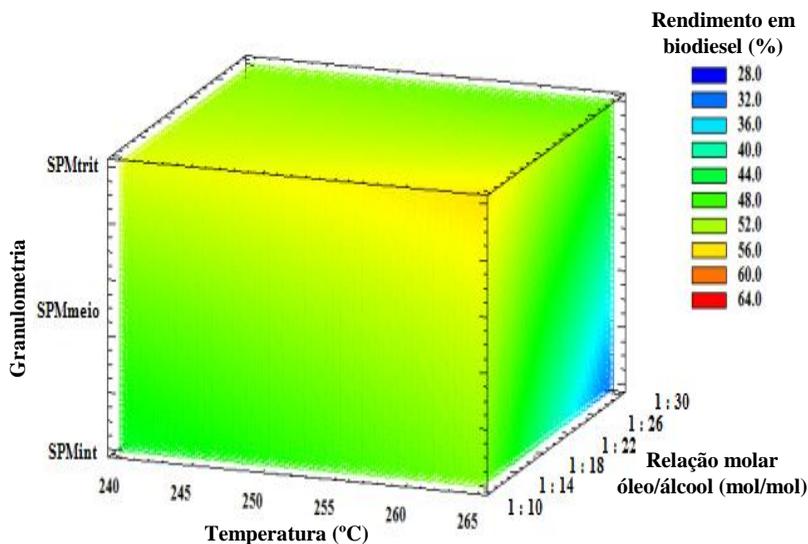


Figura 5.30. Superfície de resposta estimada do rendimento em produção de biodiesel e para a interação entre a temperatura, a relação molar e a granulometria.

Analisando a Figura 5.30, verificou-se que os melhores rendimentos em produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-mansó e etanol no reator supercrítico, foram em temperaturas entre 260 °C a 265 °C, relação molar (óleo/álcool) de 1 : 10 e partículas de sementes trituradas. Provavelmente, as partículas trituradas propiciaram um maior contato do óleo com o etanol, e o aumento da temperatura favoreceu as condições críticas tanto do etanol como do óleo levando a formação de uma única fase o que propiciou um aumento na produção de biodiesel. Porém, para a relação molar, o seu aumento provavelmente provocou uma diminuição da temperatura crítica da mistura reagente/produto, o que pode ter levado a decomposição do biodiesel.

5.3.3 Efeito da pressão e do tempo final de reação sobre o rendimento em extração de óleo e produção de biodiesel

Pelo fato da pressão e do tempo de reação não serem pré-estabelecidos, seus efeitos não foram calculados utilizando-se o programa *Statgraphics Centurion XVI*. Desta forma, a partir dos dados apresentados na Tabela 5.4, pág. 80, em relação à pressão final e ao tempo final de reação, tentou-se verificar os seus efeitos sobre o rendimento em extração de óleo e sobre a produção de biodiesel no reator supercrítico.

Em relação à pressão final de reação, os experimentos que apresentaram maiores pressões foram: experimento 10 (temperatura de 255 °C, relação molar de 1 : 20 e sementes cortadas ao meio) 16,48 MPa, experimento 08 (temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 30 e sementes trituradas) 15,89 MPa, e os experimentos 09 (temperatura de 255 °C, relação molar de 1 : 20 e sementes cortadas ao meio) e 03 (temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 30 e sementes inteiras) ambos com pressão final de reação de 15,69 MPa, sendo que os mesmos tiveram respectivamente 108,17 %, 106,32 %, 98,94 % e 48,20 % de rendimento em extração de óleo e de 63,00 %, 49,00 %, 43,70 % e 29,44 % de rendimento em produção de biodiesel.

Os experimentos de menor pressão final de reação foram: experimento 02 (temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 10 e sementes inteiras) 7,85 MPa, experimento 06 (temperatura de 245 °C, relação molar de 1 : 10 e sementes trituradas) 8,04 MPa, e experimento 01 (temperatura de 245 °C, relação molar de 1 : 10 e sementes inteiras) 9,81 MPa, sendo que os mesmos tiveram respectivamente 64,75 %, 81,82 % e 77,61 % de rendimento em extração de óleo, e de 50,66 %, 54,41 % e 43,53 % de rendimento em produção de biodiesel.

Verificou-se que as maiores pressões finais de reação foram evidenciadas naqueles experimentos os quais as temperaturas de 255 °C e 265 °C, e relações molares de 1 : 20 e 1 : 30 foram empregadas, sendo que as baixas pressões finais foram evidenciadas ao se empregar a temperatura de 245 °C e relação molar de 1 : 10.

Obviamente que, o aumento da temperatura e a diminuição do volume interno do reator, pelo aumento da relação molar, provocaram um aumento na pressão do sistema. Por isso, para aqueles experimentos nos quais as temperaturas e relações molares foram elevadas, as pressões também foram elevadas.

Em relação ao rendimento em extração do óleo, os experimentos os quais apresentaram maior pressão final de reação

(experimentos 10, 08, 09), obtiveram maiores rendimentos. Sendo que, entre eles, tal fato não foi verificado apenas para o experimento 03, no qual a alta pressão não propiciou uma maior extração de óleo.

O baixo rendimento em extração de óleo para o experimento 03 deve-se possivelmente ao efeito provocado pela casca das sementes de pinhão-mansão, na qual a mesma funciona como uma barreira para a entrada do solvente (etanol), não permitindo que o óleo fosse extraído mais facilmente. Por outro lado, este efeito de barreira provocado pela casca das sementes é minimizado ao se utilizar as sementes cortadas ao meio e/ou trituradas, como nos experimentos 10, 08 e 09.

Desta forma, os melhores rendimentos em extração de óleo foram verificados para aqueles experimentos nos quais se teve uma diminuição da granulometria das sementes de pinhão-mansão (sementes cortadas ao meio e sementes trituradas), juntamente com o aumento da pressão do sistema. Por outro lado, rendimentos menores e intermediários em extração do óleo foram verificados para aqueles experimentos nos quais pressões finais de reação foram mais baixas e granulometria de sementes maiores (sementes inteiras).

Segundo Girardi (2010), as propriedades do solvente como densidade, viscosidade e difusividade são alteradas quando ocorrem mudanças na pressão e/ou temperatura do processo. O aumento da pressão conduz a maiores densidades, característica que favorece o rendimento da extração, por outro lado, menores difusividades e maiores viscosidades são obtidos, o que desfavorece o processo. Já em relação à temperatura, seu acréscimo ocasiona uma diminuição da densidade, desfavorecendo a extração, mas também um aumento da difusividade e diminuição da viscosidade, características as quais favorecem o processo de extração.

Acima do ponto crítico, variações de pressão e de temperatura não modificam a fase do fluido, e ele adquire propriedades intermediárias àquelas apresentadas na forma de vapor e de líquido. A combinação destas propriedades singulares é a responsável pelas altas taxas de transferência de massa observadas quando fluidos supercríticos são empregados como solventes. As altas densidades conferem ao fluido supercrítico um grande poder de solubilização (uma característica de líquidos), enquanto que os baixos valores de viscosidade combinados aos altos valores de difusividade (propriedades de transporte dos gases) conferem ao fluido supercrítico poder de penetração na matriz do sólido. Na região supercrítica próxima a pressão crítica, a densidade é semelhante à densidade do vapor (menor do que a do estado líquido),

porém nesta região pequenas variações de pressão e temperatura provocam grande variação na densidade (GIRARDI, 2010).

Em relação ao tempo final de reação, os experimentos que apresentaram maior tempo foram: experimento 01 (temperatura de 245 °C, relação molar de 1 : 10 e sementes inteiras) 45 min, experimento 02 (temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 10 e sementes inteiras) 45 min, e os experimentos 05 (temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 10 e sementes trituradas) e 10 (temperatura de 255 °C, relação molar de 1 : 20 e sementes cortadas ao meio) ambos com tempo final de reação de 43 min, sendo que os mesmos tiveram respectivamente 77,61 %, 64,75 %, 95,81 % e 108,17 % de rendimento em extração de óleo, e de 43,53 %, 50,66 %, 53,36 % e 63,00 % de rendimento em produção de biodiesel.

Os experimentos de menor tempo final de reação foram: os experimentos 03 (temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 30 e sementes inteiras) e 07 (temperatura de 245 °C, relação molar de 1 : 30 e sementes trituradas) ambos com 34 min, e experimento 08 (temperatura 265 °C, relação molar de 1 : 30 e sementes trituradas) com 37 min, sendo que os mesmos tiveram respectivamente 48,20 %, 92,69 % e 106,32 % de rendimento em extração de óleo, e de 29,44 %, 47,67 % e 49,00 % de rendimento em produção de biodiesel.

Em relação ao rendimento em extração do óleo, não houve uma grande diferença entre as porcentagens em função do tempo de reação. Isto pode ser visualizado comparando o experimento 05 (tempo de reação final 43 min), que obteve 95,81 % de rendimento em extração de óleo, e o experimento 07 (tempo de reação final 34 min), o qual obteve 92,69 % de rendimento em extração de óleo. A diferença entre os tempos foi de 9 minutos, sendo que a diferença entre os rendimentos foi de apenas 3,12 %. Porém, em alguns experimentos mesmo o tempo de reação sendo relativamente alto (como no caso dos experimentos 01 e 02, tempo de reação final 45 min), ao compará-los com experimentos os quais o tempo de reação foi menor, (como no caso do experimento 07, tempo de reação 34 min), não se observou uma maior extração de óleo.

Sendo assim, da mesma forma com que para a pressão, o efeito do tempo final de reação possivelmente foi maximizado conjuntamente com outro fator, como a granulometria e/ou temperatura. Ao se comparar os experimentos 03 (rendimento em extração de óleo de 48,20 %) e o 08 (rendimento em extração de óleo de 106,32 %) percebe-se que ao utilizar a temperatura de 265 °C, relação molar de 1 : 30, variando a granulometria (de sementes inteiras para sementes trituradas) e um diferença de 3 min no tempo de reação final entre as amostras, o

rendimento em extração de óleo teve um aumento de 58,12 %. Outro caso, ao se comparar os experimentos 05 (rendimento em extração de óleo 95,81 %) e o 06 (rendimento em extração de óleo 81,82 %) percebe-se que ao utilizar a relação molar de 1 : 10, sementes trituradas, variando apenas a temperatura (265 °C para 245 °C) e uma diferença de 4 minutos no tempo final de reação entre as amostras, o rendimento em extração de óleo teve um aumento de 13,99 %.

A medida com que se extraiu uma maior quantidade de óleo, tanto pelo efeito da pressão, da granulometria e da temperatura, um maior tempo final de reação proporcionou um maior tempo de contato entre o óleo e o etanol, levando assim, rendimentos em produção de biodiesel maiores. O aumento da pressão também pode ter favorecido a produção de biodiesel, em função do aumento da solubilidade entre o óleo e o etanol, tal fato beneficiou a reação de transesterificação e esterificação, no sentido de conversão dos triglicerídeos e ácidos graxos presentes no óleo, em ésteres.

Segundo Gui *et al.* (2009), o maior tempo de reação entre o óleo e o álcool em condições supercríticas permite com que a transesterificação se proceda por completo resultando a um alto rendimento em biodiesel.

Verificou-se então que o tempo final de reação para os experimentos, não foi suficiente para que a transesterificação ocorresse por completo. Pois foram identificados glicerídeos (mono, di e triglicerídeos) e ácidos graxos livres nas amostras finais, através das análises químicas por GC/MS. Tais análises serão discutidas a seguir.

Ao final, os melhores resultados tanto para a extração do óleo quanto para a produção de biodiesel, foram observados para aqueles experimentos nos quais a relação molar e temperatura foi intermediária, juntamente com uma maior pressão final de reação, e com a diminuição da granulometria das sementes. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da densidade do etanol, o que levou a uma maior solubilidade da mistura óleo/etanol e pela diminuição do tamanho das partículas o que proporcionou um maior contato entre o óleo e etanol.

Resultados semelhantes foram apresentados por Lim *et al.* (2010), tais autores avaliaram o efeito das condições de processo (temperatura, granulometria e pressão) sobre o rendimento em extração de óleo das sementes de pinhão-manso e sua subsequente transesterificação em reator supercrítico, e descobriram que em geral a extração do óleo e a produção de biodiesel aumentava com a elevação da temperatura e pressão, e com a diminuição da granulometria.

5.3.4 Análise química das amostras por GC/MS

A metodologia para análise química das amostras obtidas no processo supercrítico foi descrita no item 4.2.4.2, e os resultados de tal caracterização serão apresentados e discutidos a seguir.

Na Figura 5.31 é apresentado o cromatograma gerado pela análise de *GC-MS-EI-Ion trap* da amostra obtida no experimento 01.

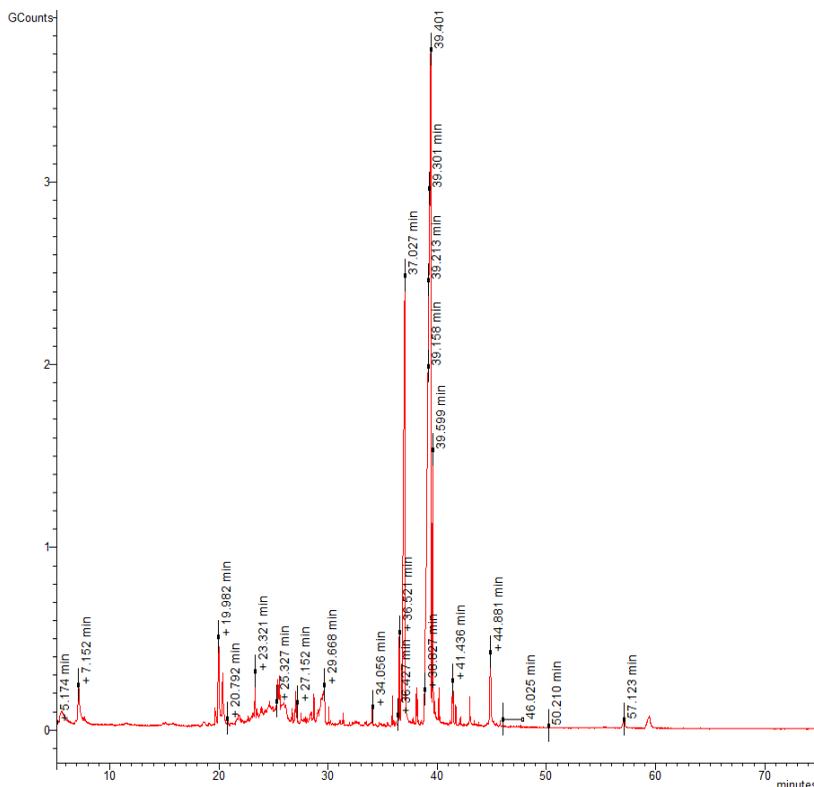


Figura 5.31. Cromatograma gerado pela análise de *GC-MS-EI-Ion trap* da amostra obtida no experimento 01.

Para tal amostra (experimento 01), foram identificados 33 compostos químicos diferentes, desde Glicerina de massa molecular 92 u, representada pela Figura 5.32 (a), α (*Z*)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila de massa molecular 620 u representado pela Figura 5.32 (b).

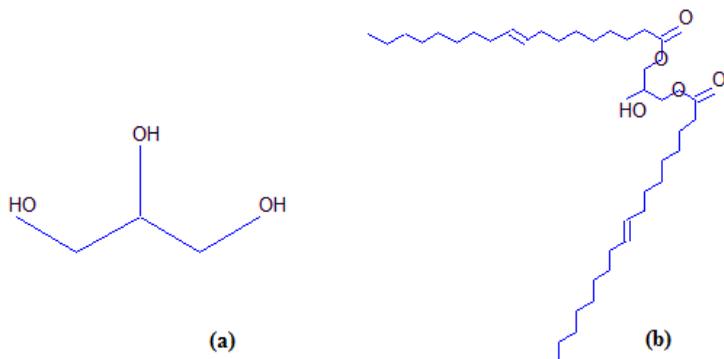


Figura 5.32. Estruturas moleculares – (a) Glicerina, (b) (Z)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra do experimento 01.

Alguns compostos, como o Alfa-eritro-(2-piperidil)-2,8-bis(trifluormetil)-4-quinolinometanol, o Hexadecanoato de etila e o (Z,Z)-9,12-Cloreto de ocadecadienol foram identificados em mais de um tempo de retenção.

A Tabela 5.9 apresenta os 33 compostos identificados na amostra obtida no experimento 01, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes estão: ésteres, halogenetos de acila, álcoois, fenóis, anidridos, cetonas, ácidos graxos, amina, amida, enzima e glicerídeos.

Tabela 5.9. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 01, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,540	98	C ₅ H ₆ O ₂	2-Furano-metanol	1,336 %
02	7,052	96	C ₆ H ₈ O	2-Metil-2-ciclopenteno-1-ona	2,394 %
03	19,634	144	C ₇ H ₁₂ O ₃	4-Oxo-pentanoato de etila	0,541 %
04	19,931	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	2,713 %
05	20,312	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	1,867 %
06	23,292	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,781 %
07	25,184	92	C ₃ H ₈ O ₃	Glicerina	0,329 %
08	25,396	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Etil-2-metoxi-fenol	0,411 %
09	27,034	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Dimetoxi-fenol	0,445 %
10	27,147	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	2-Metoxi-4-propil-fenol	0,171 %
11	27,938	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,527 %
12	29,040	178	C ₇ H ₁₄ O ₅	Etil .beta-d-ribosidase	0,579 %
13	29,336	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-(2-piperidil)-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	1,402 %
14	29,492	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	0,835 %
15	29,619	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-(2-piperidil)-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	0,972 %

Tabela 5.9. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 01, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
16	30,057	182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	5-Tert-butilpirogallol	0,153 %
17	31,398	226	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	(E,Z) 2,4-Hexadienodionato de 3,4-dietila	0,099 %
18	34,039	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Tetradecanoato de etila	0,156 %
19	35,875	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoato de metila	0,273 %
20	36,412	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	0,126 %
21	36,496	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	E-11-Hexadecenoato de etila	1,236 %
22	36,772	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	18,755 %
23	37,118	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	1,499 %
24	38,064	264	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9,12-Octadecadienoato de metila	0,346 %
25	38,149	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	11-Octadecenoato de metila	0,295 %
26	38,827	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	12,003 %
27	39,138	298	C ₁₈ H ₃₁ ClO	(Z,Z)-9,12-Cloreto de octadecadienoíla	20,431 %
28	39,349	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	17,653 %
29	39,547	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	5,088 %
30	39,717	298	C ₁₈ H ₃₁ ClO	(Z,Z)-9,12-Cloreto de octadecadienoíla	0,567 %

Tabela 5.9. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 01, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

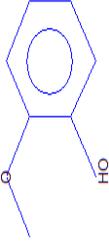
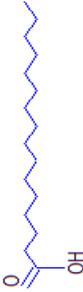
Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
31	40,112	280	C ₁₉ H ₃₆ O	2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol	0,914 %
32	41,397	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,661 %
33	41,666	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Eicosanoato de etila	0,338 %
34	42,965	330	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	2-Hidroxi-1-(hidroximetil)hexadecanoato de etila	0,533 %
35	44,857	298	C ₁₈ H ₃₁ ClO	(Z,Z)- 9,12-Cloreto de octadecadienoíla	2,499 %
36	45,775	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	0,088 %
37	59,403	620	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodífla	0,984 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 57,778 %, sendo que os principais foram: o Hexadecanoato de etila (18,843 %), o (E)-9-Octadecenoato de etila (17,653 %) e o Linoleato de etila (12,003 %), em menor proporção: o Octadecanoato de etila (5,088 %) e o E-11-Hexadecenoato de etila (1,236 %). A porcentagem de glicerina foi de apenas 0,329 %, os ácidos graxos corresponderam a 1,499 % da amostra, os halogenetos de acila a 23,497 % e os anidridos 2,713 %. Os fenóis corresponderam a 3,421 % e o restante (10,763 %) por álcoois, cetonas, glicerídeos, amina, amida e enzima.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra, proveniente do experimento 01 são apresentados na Tabela 5.10, os quais juntos correspondem a mais de 84 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.10. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 01. (Continua).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,138	20,431 %	$C_{18}H_{31}ClO$	(Z,Z)-9,12-Cloreto de octadecadienoíla	
36,772	18,755 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
39,349	17,653 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
38,827	12,003 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
39,547	5,088 %	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoato de etila	
19,931	2,711 %	$C_8H_{14}O_3$	Anidrido 2-metil-propanóico	
44,857	2,499 %	$C_{18}H_{31}ClO$	(Z,Z)- 9,12-cloreto de octadecadienoíla	
7,052	2,394 %	C_6H_8O	2-Metil-2-ciclopenteno-1-ona	

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
20,312	1,867 %	$C_7H_8O_2$	2-Metoxi-fenol	
37,118	1,499 %	$C_{16}H_{32}O_2$	Ácido n-hexadecanóico	

Para a amostra obtida no experimento 02 foram identificados 48 compostos químicos, desde Glicerina (massa molecular 92 u) representada pela Figura 5.33 (a), a Esqualeno (massa molecular 410 u) representado pela Figura 5.33 (b).

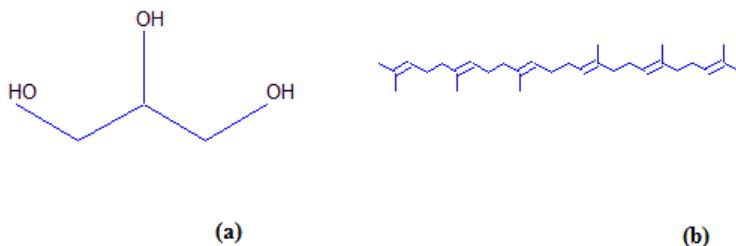


Figura 5.33. Estruturas moleculares – (a) Glicerina, (b) Esqualeno, identificados na amostra do experimento 02.

Alguns compostos, como o Anidrido 2-metil-propanóico, 2-Metoxi-4-(1-propinil)-fenol, Conidrin e o Linoleato de etila foram identificados em mais de um tempo de retenção.

A Tabela 5.11 apresenta os 48 compostos identificados na amostra do experimento 02, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra estão: ésteres, fenóis, anidridos, álcoois, ácidos graxos, pirazina, amina, glicerídeos, cetonas, amidas, enzimas, aminoácidos e hidrocarboneto.

Tabela 5.1.1. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 02, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,442	98	C ₅ H ₆ O ₂	2-Furano-metanol	1,936 %
02	7,193	108	C ₆ H ₈ N ₂	Pirazina	1,470 %
03	7,730	104	C ₄ H ₈ O ₃	Ácido 4-hidroxibutanóico	0,147 %
04	19,085	140	C ₇ H ₈ O ₃	2-Furano-carboxilato de etila	0,116 %
05	19,678	144	C ₇ H ₁₂ O ₃	4-Oxo-pentanoato de etila	0,652 %
06	19,989	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	2,563 %
07	20,356	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	2,501 %
08	23,308	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,840 %
09	23,477	138	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Metoxi-4-metil-fenol	0,215 %
10	23,830	139	C ₇ H ₆ NO ₂	1H-Pirrol-2-carboxilato de etila	0,186 %
11	24,141	131	C ₃ H ₉ NO ₃	N-Acetil DL-Alanina	0,134 %
12	25,016	92	C ₃ H ₈ O ₃	Glicerina	0,136 %
13	25,384	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Etil-2-metoxi-fenol	0,663 %
14	25,539	188	C ₉ H ₁₆ O ₄	Pentanodioato de dietila	0,392 %
15	25,779	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	0,217 %
16	25,850	130	C ₇ H ₁₄ O ₂	2-Metil-propanoato de propila	0,264 %
17	26,725	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Benzenopropanoato de etila	0,256 %
18	27,036	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Dimetoxi fenol	0,952 %
19	27,149	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	2-Metoxi-4-propil fenol	0,366 %
20	27,516	204	C ₉ H ₁₆ O ₅	2-Hidroxi-3-metilsuccinato de dietila	0,254 %

Tabela 5.11. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 02, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
21	27,940	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,128 %
22	28,236	208	C ₈ H ₁₆ O ₆	Etil-alfa-d-glucopiranosidase	0,169 %
23	28,717	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,645 %
24	28,999	178	C ₇ H ₁₄ O ₅	Etil-beta-d-ribosidase	0,140 %
25	29,253	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	0,385 %
26	29,324	181	C ₁₁ H ₁₉ NO	5-Ciclohexilmetil-2-Pirrolidinona	0,541 %
27	29,380	155	C ₉ H ₁₇ NO	2-Tetrahydro-2-furamyl-piperidina	0,225 %
28	29,493	127	C ₆ H ₉ NO ₂	4-Metilenoprolina	0,364 %
29	29,578	157	C ₇ H ₁₁ NO ₃	2-Pirrolidinocarboxilato de 5-oxo-etila	0,430 %
30	29,607	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	0,430 %
31	30,073	182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	5-Tert-butilpirogáol	0,288 %
32	30,242	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	0,115 %
33	31,400	226	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	(Z,E)-3-Metil-4-propil-2,4-hexadienodioato de dimetila	0,134 %
34	31,951	222	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1,4-Benzeno-di-carboxilato de dietila	0,244 %
35	34,055	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Tetradecanoato de etila	0,190 %
36	35,877	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoato de metila	0,206 %
37	36,414	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	1,300 %
38	37,007	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	19,707 %

Tabela 5.11. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 02, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
39	37,064	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	0,709 %
40	38,066	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	(E,E)-9,12-Octadecadienoato de metila	0,339 %
41	38,165	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	11-Octadecenoato de metila	0,268 %
42	39,069	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	27,792 %
43	39,323	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	22,842 %
44	39,451	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido oléico	0,616 %
45	39,549	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	4,942 %
46	40,128	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	0,280 %
47	41,343	280	C ₁₉ H ₃₆ O	2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol	0,301 %
48	41,399	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,387 %
49	41,654	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Eicosanoato de etila	0,308 %
50	42,953	330	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	Hexadecanoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	0,180 %
51	44,817	356	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	1,064 %
52	46,032	410	C ₃₀ H ₅₀	Esqualeno	0,071 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 81,942 %, sendo que os principais foram: Linoleato de etila (28,072 %), (E)-9-Octadecenoato de etila (22,842 %) e o Hexadecanoato de etila (19,707 %), em menor proporção: Octadecanoato de etila (4,942 %) e 9-Hexadecenoato de etila (1,300 %). A porcentagem de glicerina foi de apenas 0,136 %, os ácidos graxos corresponderam 1,472 %, e os anidridos 2,780 %. Os fenóis corresponderam a 5,470 % e os 8,200 % restantes, por álcoois, pirazina, amina, glicérideos, cetonas, amidas, enzimas, aminoácidos e hidrocarboneto.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 02 são apresentados na Tabela 5.12, os quais juntos correspondem a mais de 86 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.12. Principais compostos químicos identificados da amostra de biodiesel obtida no experimento 02 (Conclusão).

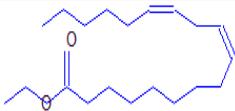
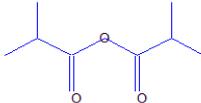
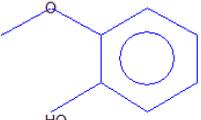
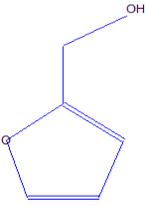
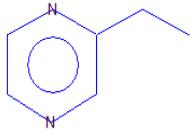
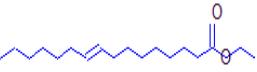
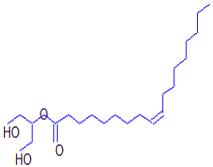
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,069	27,792 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
39,323	22,842 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
37,007	19,707 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
39,549	4,942 %	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoato de etila	
19,989	2,563 %	$C_8H_{14}O_3$	Anidrido 2-metil-propanóico	
20,356	2,501 %	$C_7H_8O_2$	2-Metoxi-fenol	

Tabela 5.12. Principais compostos químicos identificados da amostra de biodiesel obtida no experimento 02 (Conclusão).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
5,442	1,936 %	C ₅ H ₆ O ₂	2-Furano-metanol	
7,193	1,470 %	C ₆ H ₈ N ₂	Pirazina	
36,414	1,300 %	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	
44,817	1,064 %	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	

Para a amostra obtida no experimento 03 foram identificados 31 compostos químicos, desde Metileno-ciclopropanóico (massa molecular 98 u) representada pela Figura 5.34 (a), a (Z)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila (massa molecular 410 u) representado pela Figura 5.34 (b).

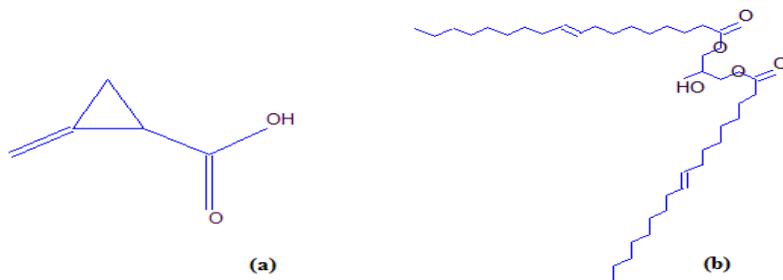


Figura 5.34. Estruturas moleculares – (a) Metileno-ciclopropanóico, (b) (Z)-9-octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra do experimento 03.

Alguns compostos, como o Hexadecanoato de etila e o Linoleato de etila foram identificados em mais de um tempo de retenção.

A Tabela 5.13 apresenta os 31 compostos identificados na amostra obtida no experimento 03, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra estão: ésteres, álcoois, glicerídeos, fenóis, hidrocarbonetos, éter, ácidos graxos, cetonas, amida, vanilina, esteróis e anidrido.

Tabela 5.13. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 03, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,315	98	C ₅ H ₆ O ₂	Metileno-ciclopropanóico	1,228 %
02	6,910	314	C ₁₉ H ₃₈ O ₃	16-Metoxiheptadecanoato de metila	1,699 %
03	20,058	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	0,214 %
04	20,199	124	C ₇ H ₈ O ₂	Mequinol	1,340 %
05	21,683	126	C ₇ H ₁₀ O ₂	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenteno-1-ona	0,340 %
06	23,265	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,931 %
07	23,730	139	C ₇ H ₉ NO ₂	1H-Pirrol-2-carboxilato de etila	0,427 %
08	25,595	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	Tetrahydro-2-metil-2-furanol	3,010 %

Tabela 5.13. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 03, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continuação).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
09	25,835	130	C ₇ H ₁₄ O ₂	2-Metil propanoato de 1-metiletila	4,167 %
10	26,061	142	C ₉ H ₁₈ O	(1-Metóxi-pentil)-ciclopropano	1,477 %
11	26,979	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Dimetóxi-fenol	0,575 %
12	27,473	204	C ₉ H ₁₆ O ₅	2-Hidroxi-3-metilsuccinato de dietila	0,841 %
13	27,953	476	C ₂₀ H ₂₈ O ₁₃	Vanilina lactose	0,748 %
14	28,659	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,686 %
15	29,380	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	8,482 %
16	30,185	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona	0,300 %
17	33,532	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-((1E)-3-Hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	0,763 %
18	36,470	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	0,507 %
19	36,569	210	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	Hexahidro-3-(2-metilpropil)-pirrol[1,2-alpiazina-1,4-diona	0,562 %
20	36,851	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	11,585 %
21	38,023	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	12,15-Octadecadienoato de metila	0,165 %
22	38,122	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	5-Octadecenoato de metila	0,075 %
23	39,026	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	24,512 %

Tabela 5.13. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 03, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
24	39,082	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	16,298 %
25	39,351	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	4,180 %
26	40,028	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	0,229 %
27	41,271	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	(E,E)-9,12-Octadecadienoato de metila	1,092 %
28	41,356	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	1,090 %
29	41,610	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	0,730 %
30	44,717	354	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	(Z,Z) 9,12-Octadecadienoato de 2,3-dihidroxipropila	1,094 %
31	50,169	414	C ₂₉ H ₅₀ O	22,23-Dihidro-estigmasterol	0,222 %
32	57,089	594	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-(1-oxohexadecil)oxi]propila	3,116 %
33	59,674	620	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanoditila	6,315 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 66,597 %, sendo que os principais foram: Linoleato de etila (24,512 %), (E)-9-Octadecenoato de etila (16,298 %) e o Hexadecanoato de etila (11,585 %), em menor proporção: Octadecanoato de etila (4,180 %). Não foram identificados resquícios de glicerina na amostra, os ácidos graxos corresponderam a 1,228 %, e os álcoois 12,832 %. Os fenóis corresponderam a 3,024 % e o restante (16,319 %) por glicerídeos, hidrocarboneto, éter, cetonas, amida, vanilina, esteróis e anidrido.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 03 são apresentados na Tabela 5.14, onde juntos correspondem a mais de 83 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.14. Principais compostos químicos identificados da amostra de biodiesel obtida no experimento 03 (Continuação).

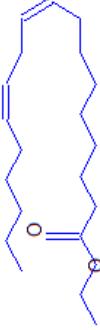
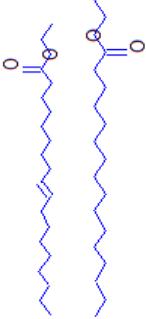
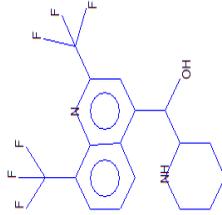
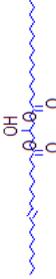
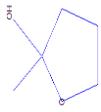
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,026	24,512 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
39,082	16,298 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
36,851	11,585 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
29,380	8,482 %	$C_{17}H_{16}F_6N_2O$	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluormetil)-4-quinolinometanol	

Tabela 5.14. Principais compostos químicos identificados da amostra de biodiesel obtida no experimento 03 (Continuação).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
59,674	6,315 %	$C_{39}H_{72}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodila	
39,351	4,180 %	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoato de etila	
25,835	4,167 %	$C_7H_{14}O_2$	2-Metil propanoato de 1-metiltila	
57,089	3,116 %	$C_{37}H_{70}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propil	
25,595	3,010 %	$C_5H_{10}O_2$	Tetrahydro-2-metil-2-furanol	
6,910	1,699 %	$C_{19}H_{38}O_3$	16-Metoxiheptadecanoato de metila	

Para a amostra obtida no experimento 04 foram identificados 29 compostos químicos, desde Metileno-ciclopropanóico (massa molecular 98 u) representada pela Figura 5.35 (a), a (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila (massa molecular 620 u) representado pela Figura 5.35 (b).

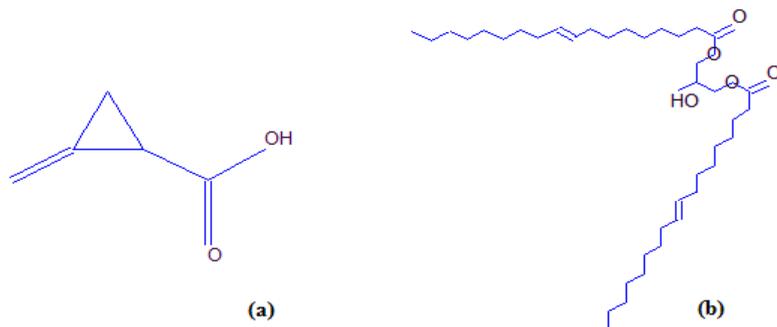


Figura 5.35. Estruturas moleculares – (a) Metileno-ciclopropanóico, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra do experimento 04.

A Tabela 5.15 apresenta os 29 compostos identificados na amostra obtida no experimento 04, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra estão: ésteres, ácidos graxos, fenóis, álcoois, dioxolano e amida.

Tabela 5.1.5. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 04, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,258	98	C ₅ H ₆ O ₂	Metileno-ciclopropanóico	0,220 %
02	5,357	98	C ₅ H ₆ O ₂	2-Furano-metanol	0,405 %
03	6,910	314	C ₁₀ H ₃₈ O ₃	16-Metoxiheptadecanoato de metila	1,475 %
04	20,214	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	1,042 %
05	23,265	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,677 %
06	23,702	139	C ₇ H ₉ NO ₂	1H-Pirrol-2-carboxilato de etila	0,088 %
07	24,874	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	4,4,5-Trimetil-2-pentadecil-1,3-dioxolano	0,271 %
08	25,369	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Etil-2-metoxi-fenol	0,258 %
09	25,552	202	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	Etano-1,1-diol dibutanoato	1,317 %
10	25,764	130	C ₇ H ₁₄ O ₂	Propanoato de 2-metil-propila	6,200 %
11	26,047	198	C ₁₃ H ₂₆ O	2,3-Dimetil-undec-1-en-3-ol	0,693 %
12	26,117	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	2-Metoxi-4-vinilfenol	0,711 %
13	26,979	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Dimetoxi-fenol	0,582 %
14	27,459	204	C ₉ H ₁₆ O ₅	2-Hidroxi-3-metilsuccinonato de dietila	0,756 %
15	28,645	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,796 %
16	29,394	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluormetil)-4-quinolinometanol	8,756 %

Tabela 5.15. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 04, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
17	33,532	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-((1E)-3-Hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	0,799 %
18	36,455	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	E-11-Hexadecenoato de etila	0,534 %
19	36,823	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	12,883 %
20	38,023	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	12,15-Octadecadienoato de metila	0,190 %
21	39,012	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	27,727 %
22	39,124	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	16,533 %
23	39,237	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	(Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico	0,433 %
24	39,365	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	3,903 %
25	41,271	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	(E,E)-9,12-Octadecadienoato de metila	1,236 %
26	41,342	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,850 %
27	44,774	356	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	(Z)-9-Octadecenoato de 2,3-dihidroxipropila	0,826 %
28	57,146	594	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxil]propila	2,726 %
29	59,476	620	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodila	6,113 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 72,763 %, sendo que os principais foram: Linoleato de etila (27,727 %), (E)-9-Octadecenoato de etila (16,533 %) e o Hexadecanoato de etila (12,883 %), em menor proporção: o Propanoato de 2-metil-propila (6,200%). Não foram identificados resíduo de glicerina na amostra e os ácidos graxos corresponderam a 0,653 %, e os álcoois a 9,854 %. Os fenóis corresponderam a 5,188 % e o restante (11,542 %) por glicérides, amida e dioxolano.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 04 são apresentados na Tabela 5.16, ao quais juntos correspondem a mais de 88 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.16. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 04 (Continua).

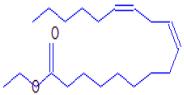
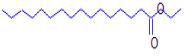
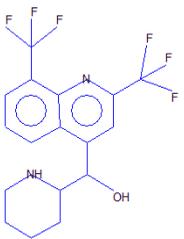
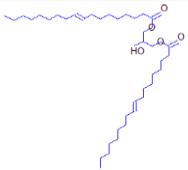
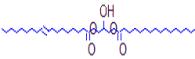
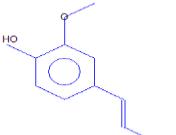
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,012	27,727 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
39,124	16,533 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
36,823	12,883 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
29,394	8,756 %	$C_{17}H_{16}F_6N_2O$	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	

Tabela 5.16. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 04 (Conclusão).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
59,476	6,113 %	$C_{39}H_{72}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila	
39,365	3,903 %	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoato de etila	
57,146	2,726 %	$C_{37}H_{70}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	
28,645	1,796 %	$C_{10}H_{12}O_2$	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	
6,910	1,475 %	$C_{19}H_{38}O_3$	16-Metoxiheptadecanoato de metila	

Para a amostra obtida no experimento 05 foram identificados 56 compostos químicos, desde 2-Pirrolidinona (massa molecular 85 u) representada pela Figura 5.36 (a), a (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila (massa molecular 620 u) representado pela Figura 5.36 (b).

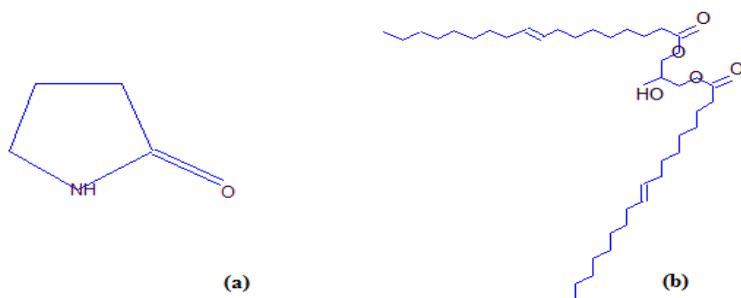


Figura 5.36. Estruturas moleculares – (a) 2-Pirrolidinona, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila, identificados na amostra 05.

Alguns compostos, como o Hexadecanoato de etila, o Linoleato de etila, o 2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol, o Etil-beta-d-ribosidase e o (Z)-9-Octadecenamida foram identificados em mais de um tempo de retenção.

A Tabela 5.17 apresenta os 56 compostos identificados na amostra de biodiesel obtida no experimento 05, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra estão: ésteres, glicerídeos, ácidos graxos, fenóis, cetonas, álcoois, anidrido, pirazinas, amidas, aminas, quinolina, enzimas, éter, eugenol, esteróis, aminoácido e hidrocarboneto.

Tabela 5.17. Compostos químicos identificados na amostra de biodiesel obtido no experimento 05, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,216	89	C ₃ H ₇ NO ₂	Ureano	0,080 %
02	6,896	108	C ₆ H ₈ N ₂	Etil pirazina	1,240 %
03	19,013	140	C ₇ H ₈ O ₃	2-Furano-carboxilato de etila	0,101 %
04	19,536	144	C ₇ H ₁₂ O ₃	Pentanoato de 4-oxo-etila	0,699 %
05	19,917	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	1,523 %
06	20,341	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	1,617 %
07	22,064	85	C ₄ H ₇ NO	2-Pirrolidiona	0,206 %
08	23,334	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	1,097 %
09	23,476	138	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Metoxi-4-metil-fenol	0,195 %
10	23,871	139	C ₇ H ₉ NO ₂	1H-Pirrol-2-carboxilato de etila	0,213 %
11	24,210	131	C ₅ H ₉ NO ₃	N-acetil DL-Alanina	0,068 %
12	25,198	92	C ₃ H ₈ O ₃	Glicerina	0,191 %
13	25,410	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Etil-2-metoxi-fenol	0,526 %
14	25,566	188	C ₉ H ₁₆ O ₄	Pentanodioato de dietil	0,531 %
15	26,724	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Benzenopropanoato de etila	0,268 %

Tabela 5.17. Compostos químicos identificados na amostra de biodiesel obtido no experimento 05, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
16	26,978	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Eugenol	0,128 %
17	27,049	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Dimetoxi fenol	0,634 %
18	27,162	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	2-Metoxi-4-propil fenol	0,286 %
19	27,529	204	C ₉ H ₁₆ O ₅	Succinato de 2-hidroxi-3-metil-dietila	0,172 %
20	27,952	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,117 %
21	28,532	208	C ₈ H ₁₆ O ₆	Etil-alfa-d-glucopiranosidase	0,088 %
22	28,602	178	C ₇ H ₁₄ O ₅	Etil-beta-d-ribosidase	0,197 %
23	28,729	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	0,977 %
24	28,814	178	C ₇ H ₁₄ O ₅	Etil-beta-d-ribosidase	0,184 %
25	29,322	155	C ₉ H ₁₇ NO	2-Tetrahydro-2-furanil-piperidina	0,417 %
26	29,506	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	0,344 %
27	29,647	181	C ₁₁ H ₁₉ NO	5-Ciclohexilmetil-2-Pirrolidinona	1,853 %
28	29,732	328	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O	6,8-Dicloro-1,2,3,4-tetrahydro-2-metil-4-[hidroxi-[2-hexahidropiridil]metil]quinolina	0,511 %
29	29,774	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluormetil)-4-quinolinometanol	1,519 %

Tabela 5.17. Compostos químicos identificados na amostra de biodiesel obtido no experimento 05, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
30	29,901	115	C ₃ H ₉ NO ₂	5-Hidroxi-2-pirrolidiona	0,116 %
31	30,099	182	C ₉ H ₁₄ O ₂ Si	Hidroquinona mono-trimetilsilil éter	0,326 %
32	31,102	196	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	4-Hidroxi-3-metoxi benzoato de etila	0,105 %
33	31,328	194	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	0,032 %
34	31,413	196	C ₁₅ H ₁₆	1'-Difenil 4-propil-1	0,098 %
35	34,054	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Tetradecanoato de etila	0,208 %
36	35,890	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	14-Metil-pentadecanoato de metila	0,158 %
37	36,215	250	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	5,10-Dietoxi-2,3,7,8,-tetrahidro-1H,6H-dipirrolol[1,2-a;1'2'-d]pirazina	0,043 %
38	36,511	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	0,801 %
39	37,005	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	12,579 %
40	37,076	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	2,272 %
41	38,065	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9,12-Octadecadienoato de metila	0,175 %
42	38,149	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	11-Octadecenoato de metila	0,143 %
43	39,138	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	15,269 %

Tabela 5.17. Compostos químicos identificados na amostra de biodiesel obtido no experimento 05, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
44	39,350	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	19,420 %
45	39,435	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	(Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico	3,995 %
46	39,548	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	6,439 %
47	39,661	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido oléico	0,731 %
48	39,746	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,494 %
49	39,943	254	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Z-11-Ácido hexadecenóico	0,143 %
50	40,141	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	0,230 %
51	41,398	280	C ₁₉ H ₃₆ O	2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol	0,273 %
52	41,440	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,265 %
53	41,680	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	0,104 %
54	41,737	199	C ₁₂ H ₂₅ NO	Dodecanamida	0,080 %
55	43,093	330	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	Hexadecanoato de 2,3-dihidroxipropila	1,344 %
56	45,042	356	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	7,446 %
57	46,045	410	C ₃₀ H ₅₀	Esqualeno	0,050 %
59	55,748	568	C ₃₅ H ₆₈ O ₅	Hexadecanoato de 2-hidroxi-1,3-propanodila	0,332 %

Tabela 5.17. Compostos químicos identificados na amostra de biodiesel obtido no experimento 05, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
60	57,794	594	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	6,373 %
61	60,464	620	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanoditila	3,847 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 58,792 %, sendo que os principais foram: o (E)-9-Octadecenoato de etila (19,420 %), o Linoleato de etila (15,499 %) e o Hexadecanoato de etila (12,579 %), e em menor proporção: o Octadecanoato de etila (6,439 %). A porcentagem de glicerina foi de apenas 0,191 %, e os ácidos graxos corresponderam aproximadamente 7,141 %, sendo que os principais foram: (Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico (3,995 %) e o Ácido n-hexadecanóico (2,272 %). Os fenóis corresponderam a 4,482 %, os álcoois a 1,792 % e o restante (27,602 %) por glicérides, cetonas, anidrido, pirazinas, amidas, aminas, quinolina, enzimas, éter, eugenol, esteróis, aminoácido e hidrocarboneto.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 05 são apresentados na Tabela 5.18, onde juntos correspondem a mais de 79 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.18. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 05 (Continua).

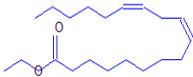
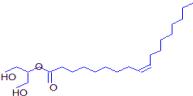
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,350	19,420 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
39,138	15,269 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
37,005	12,579 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
45,042	7,446 %	$C_{21}H_{40}O_4$	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etil a	
39,548	6,439 %	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoato de etila	

Tabela 5.18. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 05 (Conclusão).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
57,794	6,373 %	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	
39,435	3,995 %	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	(Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico	
60,464	3,847 %	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila	
37,076	2,272 %	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	
29,647	1,853 %	C ₁₁ H ₁₉ NO	5-(Ciclohexilmetil)-2-pirrolidinona	

Para a amostra obtida no experimento 06 foram identificados 34 compostos químicos, desde 2-Furano-metanol (massa molecular 98 u) representada pela Figura 5.37 (a), a Hexadecanoato 1-[[[(2-aminoeto)hidroxifosfinil]oxi]metil]-1,2-etanodiila (massa molecular 691 u) representado pela Figura 5.37 (b).

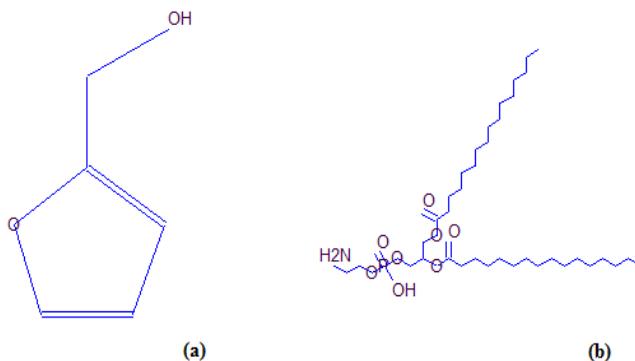


Figura 5.37. Estruturas moleculares – (a) 2-Furano metanol, (b) Hexadecanoato 1-[[[(2-aminoetoxi)hidroxifosfinil]oxi]metil]-1,2-etanodiila, identificados na amostra 06.

A Tabela 5.19 apresenta os 34 compostos identificados na amostra obtida no experimento 06, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra estão: ésteres, glicerídeos, halogenetos de acila, ácidos graxos, aminas, álcoois, fenóis, éter, pirazina, eugenol, amida, anidrido, esteróis, cetona e hidrocarboneto.

Tabela 5.19. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 06, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,470	98	C ₅ H ₆ O ₂	2-Furano-metanol	0,312 %
02	6,953	132	C ₆ H ₁₂ O ₃	Butanoato de 2-hidroxi-etila	0,397 %
03	7,066	108	C ₆ H ₈ N ₂	Etil pirazina	0,820 %
04	19,550	144	C ₇ H ₁₂ O ₃	Pentanoato de 4-oxo-etila	0,484 %
05	19,945	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	0,391 %
06	20,157	313	C ₁₅ H ₁₂ FN ₅ O ₂	4-Fluor-N-(3-metoxi-5-tetrazol-1-il-fenil)-benzamida	0,385 %
07	20,256	124	C ₇ H ₈ O ₂	Mequinol	1,573 %
08	23,293	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,794 %
09	25,369	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-etil-2-metoxi fenol	0,546 %
10	25,553	188	C ₉ H ₁₆ O ₄	Pentanodioato de dietila	0,661 %
11	26,160	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	1-(2-Hidroxi-5-metilfenil)-etanona	0,171 %
12	26,965	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Eugenol	0,691 %
13	27,148	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	2-Metoxi-4-propil fenol	0,202 %
14	27,502	204	C ₉ H ₁₆ O ₅	Succinato de 2-hidroxi-3-metil-dietila	0,289 %
15	27,925	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	(E)-2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	1,140 %
16	29,224	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	1,879 %
17	29,366	155	C ₉ H ₁₇ NO	2-(Tetrahydro-2-furamyl) piperidina	1,996 %

Tabela 5.19. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 06, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
18	29,535	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	1,484 %
19	36,483	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	1,120 %
20	36,921	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	14,297 %
21	37,091	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	3,020 %
22	39,110	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	21,682 %
23	39,237	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	19,910 %
24	39,449	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	9,491 %
25	39,562	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido oléico	1,250 %
26	39,661	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	(Z,Z)-9,12-Ácido octadecadienóico	0,710 %
27	40,099	266	C ₁₈ H ₃₄ O	Z,E-3,13-Octadecadieno-1-ol	0,257 %
28	41,412	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,243 %
29	43,008	330	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	Hexadecanoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	0,693 %
30	44,915	298	C ₁₈ H ₃₁ ClO	(Z,Z) 9,12-Octadecadienoil clorado	6,267 %
31	46,045	410	C ₃₀ H ₅₀	Esqualeno	0,141 %
32	50,239	414	C ₂₉ H ₅₀ O	Beta.-Sitosterol	0,297 %
33	55,521	691	C ₃₇ H ₇₄ NO ₈ P	Hexadecanoato de 1[[[(2-aminoetoxi)hidroxifosfimi]oxy]metil]-1,2-etanoditila	0,457 %
34	57,625	594	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	5,950 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 69,125 %, sendo que os principais foram: o Linoleato de etila (21,682 %), o (E)-9-Octadecenoato de etila (19,910 %) e o Hexadecanoato de etila (14,297 %), e em menor proporção: o Octadecanoato de etila (9,491 %). Não foram identificados resquício de glicerina na amostra e os ácidos graxos corresponderam aproximadamente 4,980 %, sendo que os principais foram: o Ácido n-hexadecanóico (3,020%) e o Ácido olêico (1,250 %). Os halogenetos de acila corresponderam a 6,267 % e os álcoois a 2,053 %. Os fenóis corresponderam aproximadamente a 1,888 % da amostra e o restante (15,687 %) por glicerídeos, amins, éter, pirazina, eugenol, amida, anidrido, esteróis, cetona e hidrocarboneto.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 06 são apresentados na Tabela 5.20, onde juntos correspondem a mais de 86 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.20. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 06 (Continua).

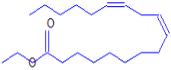
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,110	21,682 %	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	
39,237	19,910 %	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	
36,921	14,297 %	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	
39,449	9,491 %	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	
44,915	6,267 %	C ₁₈ H ₃₁ ClO	(Z,Z) 9,12-Octadecadienoil clorado	

Tabela 5.20. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 06 (Conclusão).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
57,625	5,950 %	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	
37,091	3,020 %	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	
29,366	1,996 %	C ₉ H ₁₇ NO	2-(Tetrahydro-2-furanyl)piperidina	
29,224	1,879 %	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	
20,256	1,573 %	C ₇ H ₈ O ₂	Mequinol	

Para amostra obtida no experimento 07, foram identificados 24 compostos químicos, desde Uretano (massa molecular 89 u) representada pela Figura 5.38 (a), a (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila (massa molecular 594 u) representado pela Figura 5.38 (b).

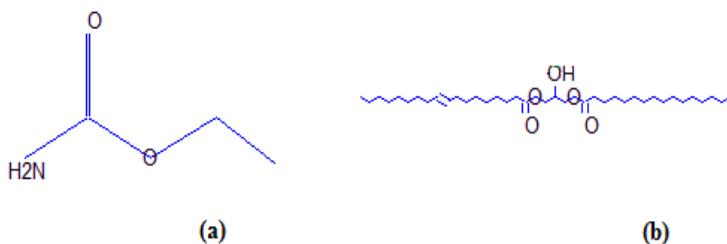


Figura 5.38. Estruturas moleculares – (a) Uretano, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila, identificados na amostra 07.

A Tabela 5.21 apresenta os compostos 24 compostos identificados na amostra de obtida no experimento 07, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra estão: ésteres, glicerídeos, ácidos graxos, álcool, fenóis, amina, piridinol, cetonas, esteróis e aldeído.

Tabela 5.21. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 07, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,230	89	C ₃ H ₇ NO ₂	Uretano	3,011 %
02	20,327	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	1,062 %
03	23,307	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,586 %
04	23,716	139	C ₆ H ₅ NO ₃	1,2-Dihidro-2-oxo piridinocarboxílico	0,585 %
05	24,055	95	C ₅ H ₅ NO	3-Piridinol	2,466 %
06	26,131	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	1-(2-Hidroxi-5-metilfenil)-etanona	0,670 %
07	26,951	206	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	Acetato-2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol	0,758 %
08	27,473	204	C ₉ H ₁₆ O ₃	Succinato de 2-hidroxi-3-metil-dietila	0,661 %
09	28,885	150	C ₅ H ₁₀ O ₅	D-Ribose	0,220 %
10	29,083	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	3,057 %
11	29,323	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	6,670 %
12	29,408	157	C ₇ H ₁₁ NO ₃	2-Pirrolidinocarboxilato de 5-oxo-etila	3,573 %
13	33,560	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-((1E)-3-Hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	2,356 %

Tabela 5.2.1. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 07, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
14	36,441	210	$C_{11}H_{18}N_2O_2$	Hexahidro-3-(2-metilpropil)-pirrolo[1,2-a]pirazina-1,4-diona	0,722 %
15	36,822	248	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	12,020 %
16	36,865	256	$C_{16}H_{32}O_2$	Tetradecanoato de etila	2,610 %
17	38,941	308	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	12,188 %
18	39,068	310	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	19,792 %
19	39,209	226	$C_{14}H_{26}O_2$	E-9-Ácido tetradecenoico	8,209 %
20	39,350	312	$C_{20}H_{40}O_2$	Octadecanoato de etila	4,155 %
21	39,505	282	$C_{18}H_{34}O_2$	Ácido oléico	2,924 %
22	44,816	356	$C_{21}H_{40}O_4$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	1,993 %
23	50,239	414	$C_{29}H_{50}O$	Beta-Sitosterol	0,496 %
24	57,569	594	$C_{37}H_{70}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxil]propila	9,216 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 58,596 %, sendo que os principais foram: o (E)-9-Octadecenoato de etila (19,792 %), o Linoleato de etila (12,188 %) e o Hexadecanoato de etila (12,020 %), e em menor proporção: e o Octadecanoato de etila (4,155 %). Não foram identificados resquício de glicerina na amostra e os ácidos graxos corresponderam aproximadamente 11,718 %, sendo que os principais foram: o E-9-Ácido tetradecênico (8,209 %) e o Ácido oléico (2,924 %). Os álcoois corresponderam a 6,670 %, os fenóis a 4,176 % e o restante (18,840 %) por glicérides, amina, piridinol, cetonas, esteróis e aldeído.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 07 são apresentados na Tabela 5.22, onde juntos correspondem a mais de 81 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.22. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 07 (Continua).

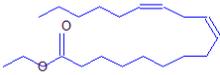
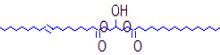
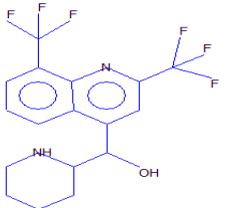
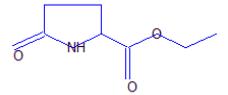
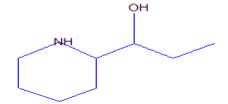
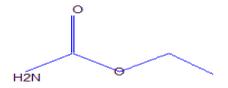
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,068	19,79 2 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
38,941	12,18 8 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
36,822	12,02 0 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
57,569	9,126 %	$C_{37}H_{70}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	

Tabela 5.22. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 07 (Conclusão).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,209	8,209 %	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	E-9-Ácido tetradecenóico	
29,323	6,670 %	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluormetil)-4-quinolinometanol	
39,350	4,155 %	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	
29,408	3,573 %	C ₇ H ₁₁ NO ₃	2-Pirrolidinocarboxilato de 5-oxo-etila	
29,083	3,057 %	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	
5,230	3,011 %	C ₃ H ₇ NO ₂	Uretano	

Para amostra obtida no experimento 08 foram identificados 32 compostos químicos diferentes, desde Uretano (massa molecular 89 u) representada pela Figura 5.39 (a), a (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecyl)oxy]propila (massa molecular 594 u) representado pela Figura 5.39 (b).

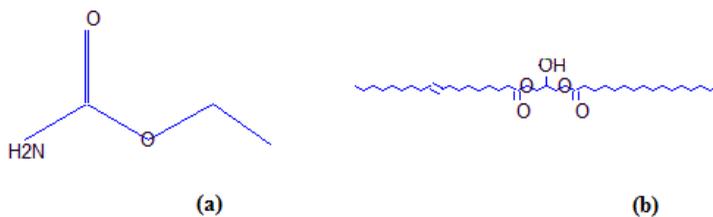


Figura 5.39. Estruturas moleculares – (a) Uretano, (b) (Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecyl)oxy]propila, identificados na amostra 08.

Alguns compostos, como o Ácido linolêico e o (Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico foram identificados em mais de um tempo de retenção.

A Tabela 5.23 apresenta os 32 compostos identificados na amostra obtida no experimento 08, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra de biodiesel estão: ésteres, glicerídeos, ácidos graxos, fenóis, álcoois, amina, cetonas, aminoácidos, anidrido, esteróis, enzimas, amida e hidrocarboneto.

Tabela 5.23. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 08, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Continua).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
01	5,202	89	C ₃ H ₇ NO ₂	Uretano	0,149 %
02	6,967	132	C ₆ H ₁₂ O ₃	Butanoato de 2-hidroxi-etila	0,918 %
03	20,285	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	1,443 %
04	23,265	174	C ₈ H ₁₄ O ₄	Butanodioato de dietila	0,665 %
05	25,468	217	C ₁₀ H ₁₉ NO ₄	N-etoxicarbonil-isobutil éster-I-alamina	0,496 %
06	28,793	158	C ₈ H ₁₄ O ₃	Anidrido 2-metil-propanóico	0,473 %
07	26,061	158	C ₇ H ₁₀ O ₄	5-Oxotetrahidrofurano-2-carboxilato de etila	0,190 %
08	26,117	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	2-Metoxi-4-vinil fenol	0,645 %
09	26,965	154	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-Dimetoxi-fenol	0,866 %
10	27,840	178	C ₇ H ₁₄ O ₅	Etil.beta-d-ribosidase	0,322 %
11	28,674	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	3,950 %
12	29,012	143	C ₈ H ₁₇ NO	Conidrin	1,909 %
13	29,196	378	C ₁₇ H ₁₆ F ₆ N ₂ O	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluorometil)-4-quinolinometanol	8,218 %
14	30,157	222	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1-(4-Acetoxi-3-metoxifenol)-2-propanona	0,307 %
15	31,046	196	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Benzoato de 4-hidroxi-3-metoxi de etila	0,417 %

Tabela 5.23. Compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 08, seus respectivos tempos de retenção, massa molecular, fórmula molecular e porcentagem de representação (Conclusão).

Número do composto	Tempo de Retenção (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área
16	32,854	194	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol	0,446 %
17	33,532	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-((1E)-3-Hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol	1,127 %
18	36,469	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9-Hexadecenoato de etila	1,072 %
19	36,808	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	11,682 %
20	36,907	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	1,464 %
21	37,966	155	C ₉ H ₁₇ NO	5-Pentil-pirrolidina-2-ona	0,248 %
22	38,955	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	12,007 %
23	39,054	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	18,867 %
24	39,181	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	(Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico	4,408 %
25	39,266	240	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	Z-8-Metil-9-tetradecenóico	3,746 %
26	39,280	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido olêico	1,600 %
27	39,365	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	2,459 %
28	39,421	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido olêico	3,592 %
29	39,591	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	(Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico	0,941 %
30	41,370	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	0,282 %
31	44,830	354	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etila	3,849 %
32	46,017	410	C ₃₀ H ₅₀	Esqualeno	0,212 %
33	50,225	414	C ₂₉ H ₅₀ O	22,23-Dihidro-estigmasterol	0,427 %
34	57,711	594	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(10xohexadecil)oxy]propila	10,603 %

Em relação aos ésteres, estes corresponderam aproximadamente 48,426 %, sendo que os principais foram: o (E)-9-Octadecenoato de etila (18,867 %), o Linoleato de etila (12,007 %) e o Hexadecanoato de etila (11,682 %), e em menor proporção: e o Octadecanoato de etila (2,459 %). Não foram identificados resquício de glicerina na amostra e os ácidos graxos corresponderam aproximadamente 15,751 %, sendo que os principais foram: o (Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico (4,408 %) e Z-8-Metil-9-tetradecenóico (3,746 %). Os álcoois corresponderam a 8,218 %, os fenóis a 8,477 % e o restante (19,128 %) por glicérides, amina, cetonas, aminoácidos, anidrido, esteróis, enzimas, amida e hidrocarboneto.

Os 10 compostos mais abundantes, presentes na amostra proveniente do experimento 08 são apresentados na Tabela 5.24, onde juntos correspondem a mais de 80 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.24. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 08 (Continua).

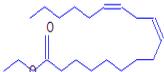
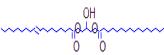
Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
39,054	18,867 %	$C_{20}H_{38}O_2$	(E)-9-Octadecenoato de etila	
38,955	12,007 %	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila	
36,808	11,682 %	$C_{18}H_{36}O_2$	Hexadecanoato de etila	
57,711	10,602 %	$C_{37}H_{70}O_5$	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1oxohexadecil)oxy]propila	

Tabela 5.24. Principais compostos químicos identificados na amostra obtida no experimento 08 (Continua).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
29,196	8,213 %	$C_{17}H_{16}F_6N_2O$	Alfa-eritro-2-piperidil-2,8-bis(trifluormetil)-4-quinolinometanol	
39,181	4,408 %	$C_{18}H_{32}O_2$	(Z,Z) 9,12-Ácido octadecadienóico	
28,674	3,850 %	$C_{10}H_{12}O_2$	2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol	
44,830	3,849 %	$C_{21}H_{38}O_4$	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoato de 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etil	
39,266	3,746 %	$C_{15}H_{28}O_2$	Z-8-Metil-9-tetradecenóico	
39,421	3,592 %	$C_{18}H_{34}O_2$	Ácido oléico	

Na Figura 5.40 são apresentados os cromatogramas gerados pela análise de *GC-MS-El-Ion trap* das três amostras obtidas no ponto

central (experimentos 09, 10 e 11) em sobreposição, sendo que, praticamente todos apresentaram os mesmos picos de identificação, variando apenas em algumas concentrações.

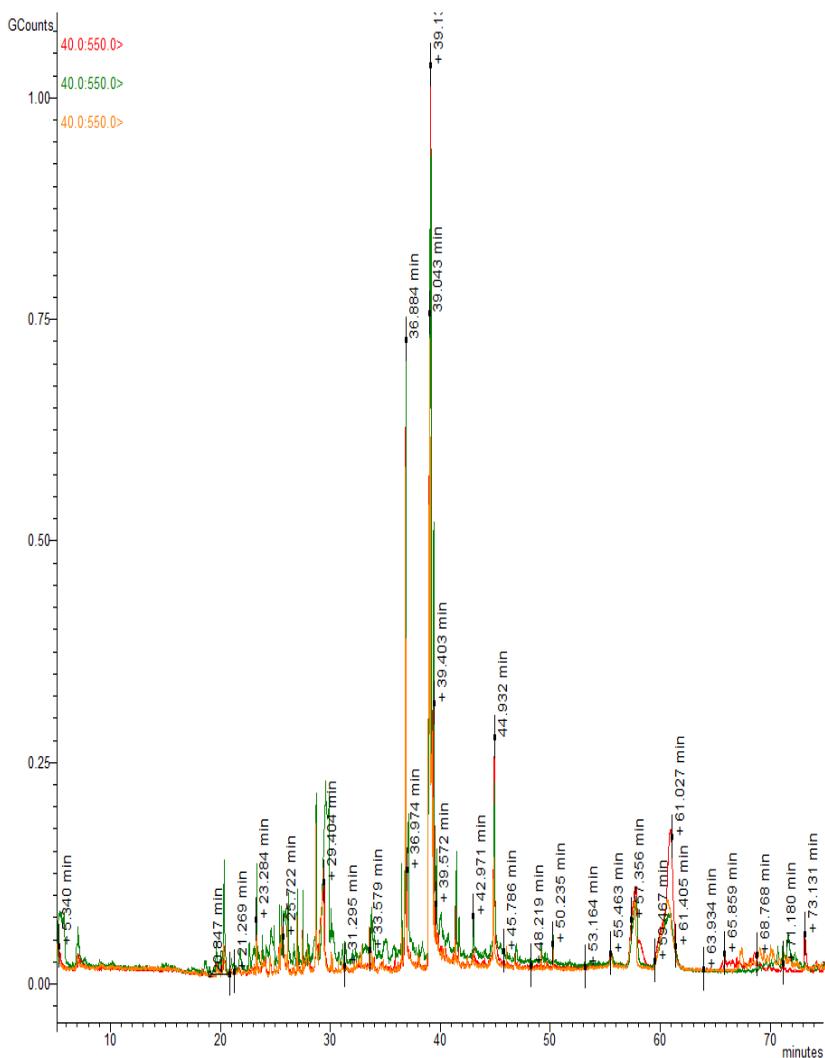


Figura 5.40. Cromatogramas gerado pela análise de *GC-MS-EI-Ion trap* das três amostras de biodiesel obtidas no ponto central (experimentos 09, 10 e 11) em sobreposição.

Para tais amostras (experimento 09, 10 e 11), foram identificados 21 compostos químicos semelhantes, desde Uretano (massa molecular 89 u) representada pela Figura 5.41 (a), a Trilinoleína (massa molecular 878 u) representado pela Figura 5.41 (b).

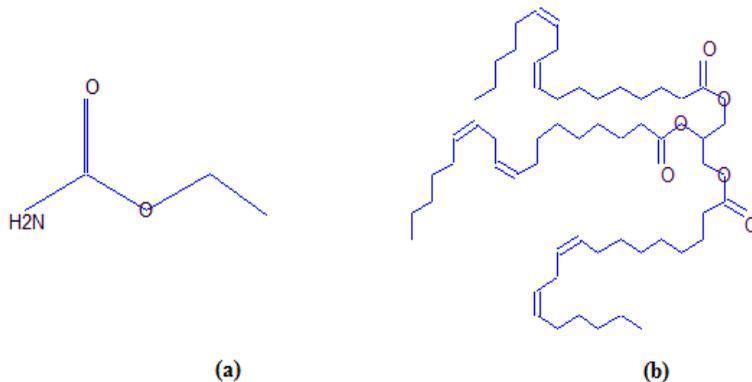


Figura 5.41. Estruturas moleculares – (a) Uretano, (b) Trilinoleína, identificados nas amostras 09, 10 e 11.

A Tabela 5.25 apresenta os 21 compostos identificados nas amostras, obtidas nos experimentos 09, 10 e 11, através da análise por *GC-MS-EI-Ion trap*. Dentre os grupos de compostos orgânicos presentes na amostra de biodiesel estão: ésteres, glicerídeos, ácidos graxos, fenóis, amida, amina, cetonas e piridinol.

Para as amostras obtidas no experimento 09, 10 e 11, os ésteres corresponderam em média aproximadamente 68,570 % dos compostos, sendo que, não foram identificados resquícios de glicerina. Os ácidos graxos corresponderam a 9,071 % e os fenóis a 4,041 %. O restante (18,318 %) correspondeu aos glicerídeos (12,572 %), amida (2,237 %), amina (2,232 %), cetonas (0,886 %) e piridinol (0,391 %).

Tabela 5.25. Compostos químicos identificados nas amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11 (ponto central), seus respectivos tempos de retenção médios, massa molecular dos compostos, fórmula molecular e porcentagem de representação média (Continua).

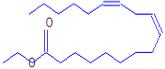
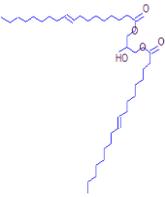
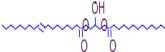
Número do composto	Tempo de retenção médio (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área média
01	5,484	89	C ₃ H ₇ NO ₂	Uretano	1,124 %
02	19,092	140	C ₇ H ₈ O ₃	2-Furanocarboxilato de etila	0,137 %
03	19,642	144	C ₇ H ₁₂ O ₃	Pentanoato de 4-oxo-etila	0,705 %
04	20,349	124	C ₇ H ₈ O ₂	2-Metoxi-fenol	2,351 %
05	24,367	95	C ₅ H ₅ NO	3-Piridinol	0,391 %
06	25,369	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Etil-2-metoxi-fenol	0,710 %
07	26,167	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	1-(2-Hidroxy-5-metilfenil)-etanona	0,886 %
08	26,718	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Benzenopropanoato de etila	0,181 %
09	27,481	204	C ₉ H ₁₆ O ₅	Succinato de 2-hidroxi-3-metil-dietila	0,752 %
10	29,133	143	C ₈ H ₁₉ NO	Conidrin	2,232 %
11	33,645	180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-((1E)-3-Hidroxi-1-propeni)-2-metoxifenol	0,980 %
12	36,844	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	14,509 %
13	37,042	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido n-hexadecanóico	4,401 %
14	38,956	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	22,021 %
15	39,119	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	20,522 %
16	39,394	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	8,619 %

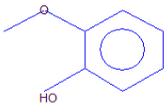
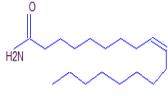
Tabela 5.25. Compostos químicos identificados nas amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11 (ponto central), seus respectivos tempos de retenção médios, massa molecular dos compostos, fórmula molecular e porcentagem de representação média (Conclusão).

Número do composto	Tempo de retenção médio (min)	Massa molecular (u)	Fórmula molecular	Nome do composto	% Área média
17	39,450	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido oléico	4,670 %
18	41,428	281	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamida	2,237 %
19	57,741	594	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxil]propila	4,953 %
20	60,537	620	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodila	6,551 %
21	66,985	878	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	Trilinoleína	1,068 %

Os 10 compostos mais abundantes, presentes nas amostras proveniente dos experimentos 09, 10 e 11 (triplicata no ponto central) são apresentados na Tabela 5.26, onde juntos correspondem a mais de 90 % dos compostos obtidos.

Tabela 5.26. Principais compostos químicos identificados nas amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11 (triplicata no ponto central) (Continua).

Tempo de retenção (min)	% Área	Fórmula molecular	Nome do composto	Estrutura molecular
38,956	22,021 %	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleato de etila	
39,119	20,522 %	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(E)-9-Octadecenoato de etila	
36,844	14,509 %	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Hexadecanoato de etila	
39,394	8,619 %	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoato de etila	
60,537	6,551 %	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-1,3-propanodiila	
57,741	4,953 %	C ₃₇ H ₇₀ O ₅	(Z)-9-Octadecenoato de 2-hidroxi-3-[(1-oxohexadecil)oxi]propila	

39,450	4,670 %	$C_{18}H_{34}O_2$	Ácido olêico	
37,042	4,401 %	$C_{16}H_{32}O_2$	Ácido n-hexadecanóico	
20,349	2,351 %	$C_7H_8O_2$	2-Metoxi-fenol	
41,428	2,237 %	$C_{18}H_{35}N$ O	(Z)-9-Octadecenamida	

Através dos dados, de caracterização química das amostras (dos experimentos de 1 a 11), acima descritos, observou-se que em média os ésteres corresponderam a 64,732 % dos compostos presentes, o restante era formado por: glicerídeos (mono, di e triglicerídeos), ácidos graxos, álcoois, fenóis, halogenetos de acila, aminas, cetonas, amidas, anidridos, aminoácidos, enzimas, esteróis, pirazinas, quinolina, vanilina, hidrocarbonetos, piridinol, eugenol, éter, dioxolano e aldeído.

Os principais ésteres identificados foram: o Linoleato de etila, (E)-9-Octadecenoato de etila, Hexadecanoato de etila e o Octadecanoato de etila, sendo que estes corresponderam aos ácidos graxos dos triglicerídeos identificados preliminarmente no óleo de pinhão-manso, descrito no item 5.2.6.

A Tabela 5.27 apresenta a porcentagem destes principais ésteres em cada amostra.

Tabela 5.27. Principais ésteres identificados nas amostras.

Compostos	Porcentagens dos ésteres em cada amostra (%)										Total
	01	02	03	04	05	06	07	08	09/10/11*		
(E)-9-Octadecenoato de etila	17,65	22,84	16,29	16,53	19,42	19,91	19,79	18,87	20,52	171,82	
Linoleato de etila	12,00	28,08	24,74	27,73	15,50	21,68	12,19	12,01	22,02	175,95	
Hexadecanoato de etila	18,84	19,70	12,32	12,88	12,68	14,29	12,02	11,68	14,51	128,92	
Octadecanoato de etila	5,09	4,94	4,18	3,90	6,44	9,49	4,15	2,46	8,62	49,27	
Outros ésteres	4,19	6,38	9,06	11,72	4,75	3,75	10,44	3,41	2,90	56,60	
Total	57,77	81,94	66,59	72,76	58,79	69,13	58,59	48,43	68,57	-	

*Média entre as amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11.

A glicerina foi identificada somente nas amostras dos experimentos 01 (0,329 %), 02 (0,136 %) e 05 (0,191 %) e em pequenas quantidades. A presença deste composto nas amostras deve-se ao fato das mesmas não terem sido purificadas, sendo que, o produto final da reação (biodiesel + glicerina) foi somente separado com o auxílio de um funil de separação. A presença de glicerídeos e ácidos graxos livres nas amostras remete que as reações de transesterificação e esterificação não foram completas, possivelmente ocasionadas pelas condições de processo.

A Tabela 5.28 apresenta a porcentagem de glicerina, glicerídeos e ácidos graxos livres em cada amostra.

Tabela 5.28. Porcentagem de glicerina, glicérideos e ácidos graxos livres nas amostras.

Compostos	Porcentagens em cada amostra (%)										Total
	01	02	03	04	05	06	07	08	09/10/11*		
Glicerina	0,329	0,136	-	-	0,191	-	-	-	-	-	0,656
Glicérideos	1,517	1,244	11,366	10,421	19,342	7,100	11,209	14,452	12,572	89,223	
Ácidos graxos	1,499	1,472	1,228	0,653	7,414	4,980	11,718	15,751	9,071	53,786	

*Média entre as amostras obtidas nos experimentos 09, 10 e 11.

Em relação aos outros compostos identificados, estes podem ter sido extraídos das sementes de pinhão-mansó juntamente com o óleo, ou podem ter sido formados por degradação térmica.

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio formando principalmente hemicelulose, celulose e lignina. Sendo que as sementes de pinhão-mansó possuem vários compostos como: ésteres metílicos, esteróis, amido, açúcares, aminoácidos entre outros (GUEDES *et al.*, 2010; ANNARAO *et al.*, 2008).

Estes compostos quando submetidos a altas temperaturas podem sofrer reações de desidratação, descarboxilação, fragmentação radicalar e reações de recombinação formando compostos como: aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos orgânicos, ésteres, derivados de furano e pirano, fenólicos, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados (azotados) (MURATA *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012; GUEDES *et al.*, 2010; FIGUEIREDO *et al.* 2009).

Em estudo realizado por Sricharoenchaikul e Atong (2009), tais autores evidenciaram que a decomposição térmica do pinhão-mansó acontece entre temperaturas de 250 °C a 450 °C, sendo que temperaturas dentro dessa faixa foram utilizadas no presente trabalho (255 °C e 265 °C) o que pode ter provocado a formação de alguns compostos como fenóis, anidridos, cetonas e aldeídos.

Na próxima seção são apresentadas algumas considerações finais e conclusões em relação ao tema abordado.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta seção serão apresentadas algumas considerações finais e conclusões a respeito da análise físico-química das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), sobre o teor de óleo presente e de sua caracterização físico-química e química. Considerações acerca da extração do óleo e da produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico, além de sua caracterização química também serão realizadas.

6.1 Análise físico-química das sementes de pinhão-manso

Ao se analisar as características físico-químicas das sementes de pinhão-manso verificou-se que estas possuíam em média 5,28 % de umidade e 3,16 % de teor de cinzas. Tais dados permitem concluir que, pelo tempo e/ou a forma com que as sementes ficaram armazenadas, possivelmente atingiram sua maturidade fisiológica e/ou tiveram transferência de umidade para o ambiente. Em relação ao teor de cinzas verificou que este se apresentou abaixo dos teores encontrados na literatura, devido possivelmente pela cultura (plantas) não ter recebido adubação química ou orgânica ao longo do seu ciclo de vida. Em relação a acidez verificou-se que as sementes úmidas possuíam em média 7,64 % e as sementes secas 3,68 %. Desta forma, pôde-se concluir que o fato das sementes estarem a mais de um ano armazenadas, possivelmente os triglicerídeos que compõem o óleo sofreram oxidação e/ou hidrólise. Outro fato que pode ter ocorrido foi à deterioração por microrganismos que possivelmente levou a formação de metabólitos tóxicos.

6.2 Teor de óleo das sementes, e sua caracterização físico-química e química

Em relação ao teor de óleo presente nas sementes verificou-se que a média geral encontrada foi de 25,40 %, sendo que o maior teor encontrado foi para sementes secas na granulometria SPMm42, a qual obteve 53,63 % de teor de óleo, e o menor valor foi para sementes úmidas na granulometria SPMint 6,53 %. Ao se comparar os resultados do trabalho com dados da literatura observaram-se que alguns foram semelhantes, outros não. Tal diferença é resultado de vários fatores que podem influenciar na quantidade e qualidade do óleo, como: o clima em que as plantas foram cultivadas, do recebimento ou não de tratamentos culturais, do período de colheita e estágio de maturação dos frutos, do

método utilizado na extração do óleo entre outros. Foi observado que quanto menor o tamanho das partículas das sementes, maior o rendimento em óleo. Tal resultado foi possivelmente ocasionado por se ter um aumento da superfície de contato entre o solvente (hexano) e o óleo. Quando se comparou o método de extração com o de outros autores, verificou-se, que este foi eficaz na extração do óleo das sementes.

Ao se analisar as características físico-químicas das alíquotas de óleo, que obtiveram maior rendimento (OSPMUm42 e OSPMSm42), verificou-se que estas obtiveram respectivamente: densidade a 25 °C de 0,9175 e 0,9170 g/cm³, densidade relativa a 25/25 °C de 0,9178 e 0,9197, viscosidade cinemática a 40 °C de 20,14 e 19,93 mm²/s, índice de acidez de 16,3 e 7,32 mg KOH/g e índice de saponificação de 189,24 e 187,20 mg/KOH. Observou-se que para o óleo obtido de sementes úmidas, estes índices foram ligeiramente superiores ao óleo obtido através de sementes secas, sendo o índice de acidez o que sofreu a maior variação. Esta diferenciação deve ao fato de que os compostos que possivelmente se formaram no período de armazenamento (ácidos graxos livres, fenóis, etc), foram evaporados no processo de secagem da semente.

Em relação à composição química, o óleo de pinhão-manso possuía em sua maioria, ácidos graxos insaturados (79,5 %), principalmente olêico (39,7 %) e linolêico (38,7 %), e em menor proporção ácidos graxos saturados (20,5 %), ácido palmítico (15,0 %) e esteárico (5,5 %). A presença de ácidos graxos insaturados, segundo a literatura, deixa os óleos e o biodiesel produzido, mais susceptível a oxidação, sendo que a variação dos teores desses ácidos é influenciada principalmente pela localização da plantação.

6.3 Extração do óleo das sementes de pinhão-manso e a produção de biodiesel em reator supercrítico, e caracterização química das amostras por GC/MS

Ao se empregar as sementes de pinhão-manso e o etanol no reator supercrítico, verificou-se que o rendimento em extração de óleo, para alguns experimentos, foi superior ao método utilizando extrator tipo soxhlet e hexano como solvente. Foram observados rendimentos para extração de óleo no reator supercrítico variando entre 48,20 % (condições experimentais: 265 °C, 1 : 10 óleo/álcool e sementes inteiras) a 108,17 % (condições experimentais: 255 °C, 1 : 20 óleo/álcool e sementes cortadas ao meio). As variáveis granulometria e temperatura

tiveram efeitos positivos para a extração do óleo, porém o aumento da relação molar prejudicou o processo de extração. Em relação às interações entre as variáveis, verificou-se que todas apresentaram efeitos positivos sobre a extração do óleo, sendo a interação entre a relação molar e a granulometria a que obteve melhor efeito (34,41 %). Pela análise de variância dos dados, verificou-se que os melhores resultados para extração de óleo foram alcançados em altas temperaturas (na faixa de 260 °C a 265 °C), relações molares (óleo/álcool) entre 1 : 26 a 1 : 30 e sementes com partículas pequenas (sementes trituradas), o que deve-se provavelmente, pois, as partículas trituradas juntamente com o aumento da relação molar propiciaram um maior contato do óleo com o etanol, e o aumento da temperatura favoreceu as condições críticas do solvente, como densidade, viscosidade e difusividade, levando a um aumento na eficiência do processo de extração. Observou-se também que, para aqueles experimentos os quais as pressões finais de reação foram maiores, juntamente com a diminuição do tamanho das partículas de sementes, e com o aumento da temperatura final de reação, os rendimentos em extração de óleo foram melhores. Já em relação ao tempo final de reação, os rendimentos não tiveram uma grande diferenciação.

Em relação à produção de biodiesel utilizando sementes de pinhão-mansão e etanol em reator supercrítico foram observados rendimentos entre 29,44 % (condições experimentais: 265 °C, 1 : 30 óleo/álcool e sementes inteiras) a 63 % (condições experimentais: 255 °C, 1 : 20 óleo/álcool e sementes cortadas ao meio). Da mesma forma como para a extração do óleo, as variáveis granulometria e temperatura tiveram efeitos positivos para a produção de biodiesel e o aumento da relação molar prejudicou o processo de produção. Em relação às interações entre as variáveis, verificou-se que nem todas foram benéficas para o aumento no rendimento em biodiesel. As interações entre a temperatura e a relação molar e entre a temperatura e a granulometria apresentaram efeitos negativos na ordem de -1,632 % e -1,267 % sobre o rendimento, já a interação entre a relação molar e a granulometria teve efeito positivo na ordem de 5,607 %. Pela análise de variância dos dados, verificou-se que os melhores resultados para produção de biodiesel foram alcançados em altas temperaturas (na faixa de 260 °C a 265 °C), relações molares (óleo/álcool) de 1 : 10 e sementes com partículas pequenas (sementes trituradas). Provavelmente, as partículas trituradas propiciaram um maior contato do óleo com o etanol, e o aumento da temperatura favoreceu as condições críticas tanto do etanol como do óleo levando a formação de uma única fase o que

propiciou um aumento na produção de biodiesel. Porém, para a relação molar, o seu aumento provavelmente provocou uma diminuição da temperatura crítica da mistura reagente/produto, o que pode ter levado a decomposição do biodiesel. Observou-se também que, para aqueles experimentos os quais se extraiu uma quantidade maior de óleo, o rendimento em produção de biodiesel foi aumentado com a elevação da pressão juntamente com o aumento do tempo final de reação.

Em relação à caracterização química das amostras obtidas nos experimentos, observou-se que em média os ésteres corresponderam a 64,732 % dos compostos presentes, sendo o restante formado por: glicerídeos (mono, di e triglicerídeos), ácidos graxos, álcoois, fenóis, halogenetos de acila, aminas, cetonas, amidas, anidridos, aminoácidos, enzimas, esteróis, pirazinas, quinolina, vanilina, hidrocarbonetos, piridinol, eugenol, éter, dioxolano e aldeído. Sendo que alguns compostos como os fenóis e cetonas podem ter sido formados por degradação térmica.

Sendo assim, o processo simultâneo de extração do óleo seguido da transesterificação dos triglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres em meio supercrítico, se torna uma opção importante para a produção de biodiesel, pois reduz custos em relação à extração do óleo e da purificação do biodiesel, além do tempo de reação ser bem menor quando comparado com a transesterificação catalítica convencional.

Além disso, ao se utilizar as sementes de pinhão-manso o processo se torna ainda mais favorável. Tais sementes possuem um alto conteúdo de óleo quando comparados com outras culturas como a soja e dendê, sendo este de excelente qualidade, e também de não servirem para consumo humano ou animal, desta forma, não concorrendo com culturas alimentícias como a soja e o girassol.

Outro fator importante a ser considerado é em relação à utilização do etanol como solvente. Tal composto provém de matérias-primas renováveis, como a cana de açúcar, beterraba, batata-doce entre outras culturas, que o tornar uma boa opção do ponto de vista ambiental diferentemente do metanol que é um derivado do petróleo.

Ainda, deve-se considerar que a massa sólida resultante da reação possui calor calorífico semelhante ao da madeira, o que a torna uma opção para a geração de calor pela queima.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção algumas sugestões para trabalhos futuros serão recomendadas em relação à produção de biodiesel em reator supercrítico, utilizando principalmente o pinhão-manso como fonte de óleo para tal conversão.

Recomenda-se então:

- i. Realizar o processo de produção de biodiesel em reator supercrítico utilizando algum co-solvente (hexano), para tentar facilitar a extração do óleo das sementes de pinhão-manso e contribuir para a reação do etanol como óleo.
- ii. Realizar a purificação do biodiesel e sua posterior caracterização físico-química.
- iii. Analisar a fração sólida resultante do processo.
- iv. Realizar a produção de biodiesel supercrítico de forma a controlar a pressão e conseqüentemente o tempo de retenção dos materiais dentro do reator.
- v. Recomenda-se um estudo sobre a cinética química da reação do etanol em estado supercrítico com o óleo das sementes de pinhão-manso.
- vi. Realizar o balanço econômico e energético do processo de produção de biodiesel a partir de sementes de pinhão-manso e etanol em reator supercrítico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABULUDE, F. O.; OGUNKOYA, M. O.; OGUNLEYE, R. F. Storage Properties of Oils of Two Nigerian Oil Seeds *Jatropha curcas* (Physic Nut) and *Helianthus annuus* (Sunflower). **American Journal of Food Technology**. v. 2, n° 3, p.207-211. 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, ANP **Resolução ANP N° 7, de 19 de março de 2008**. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=8931](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=8931)> Acesso em: 10 ago 2011.

AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and Composition of *Jatropha curcas* Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. **European Journal of Scientific Research**. v. 29, n° 3, p. 396-403, 2009, ISSN 1450-216X.

ALBUQUERQUE, F. A. de; LUCENA, A. M. A. de; OLIVEIRA, M. I. P. de; ANDRADE, J. R. de; BELTRÃO, N. E. de M.; ARRIEL, N. H. C. **Aspectos Fisiológicos de Sementes de Pinhão Manso Oriundas de Frutos Colhidos em Diferentes Estádios de Maturação**. Campina Grande. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2008. 5p. (EMBRAPA, Circular Técnica 124). ISSN 0100-6460.

ALBUQUERQUE, Geuza Araújo de. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

ALVES, Marco Antônio Baleeiro. **Otimização da obtenção de biodiesel etílico de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)**. 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2010.

AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1993. [A.O.C.S. Official method Cd 3d-63].

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official method Cd 3-25].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)**. ASTM Standard D 445-11, West Conshohocken, PA 19428, 2011.

AMINUL ISLAM, A. K. M.; YAAKOB, Z. ANUAR, N.; PRIMANDARI, S. R. P.; OSMAN, M. Physicochemical Properties of *Jatropha curcas* Seed Oil from Different Origins and Candidate Plus Plants (CPPs). **Journal American Chemistry Society**. 8p. 2011.

ANNARAO, S.; SIDHU, O. P.; ROY, R.; TULI, R.; KHETRAPAL, C. L. Lipid profiling of developing *Jatropha curcas* L. seeds using ^1H NMR spectroscopy. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 9032-9035, 2008.

ARAÚJO, F. D. da S.; MOURA, C. V. R. de; CHAVES, M. H. **Caracterização do Óleo e Biodiesel de Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas* L.)**. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. Brasília - DF : MCT/ABIPTI, 2007. v. 1. p. 1-6.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of the AOAC**, 2000. [A.O.A.C. Official method nº 996.06].

BECKER, K.; MAKKAR, H. P. S. *Jatropha curcas*: A potential source for tomorrow's oil and biodiesel. **Lipid Technology**. v. 20, nº 5, May 2008, p. 104-108. 2008.

BERCHMANS, H. J. HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 1716-1721. 2008.

BONOMETO, R. P.; JUSTI, A. L.; BUCHI, A. T.; SAGLIETTI, J. R. Análise energética do processo experimental de produção de biodiesel a partir de óleo de frango. **Revista Energia e Agricultura**. v. 25, nº 04, 2010. P. 130-140.

BRAGA, Nathália da Silva. **Avaliação fisiológica de sementes de pinhão manso**. 2010. 57p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

BRASIL. **Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, altera as Leis 9.478, de 6 de agosto de 1997; 9.842, de 26 de outubro de 1999; e 30 de dezembro de 2002, e dá outras providências. Lex: Coletânea de Legislação e Jurisprudência, Brasília, DF, 13 de janeiro de 2005. Legislação Federal e Marginália. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf> Acesso em: 17 ago 2011.

BRASIL. **Regras para análise de sementes**. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília. Mapa/ACS, 2009. 399p. ISBN 978-85-99851-70-8.

BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. **Energy & Fuels**. v. 20, p. 812-817, 2006.

CAIXETA, Gilmar. **Estudo de cenário de produção de biodiesel**. 2009. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. Fluidos supercríticos em química analítica i. cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Quim. Nova**. v. nº 4, p. 509-515, 2001.

CASTELLANELLI, Carlo Alessandro. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS**. 2008. 111p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

CAVALCANTE, Raquel Massad. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. 2010. 80p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2010.

COSTA, Rosélis Ester da, LORA, Electo Eduardo Silva, YANEZ, Edgar *et al.* Balanço energético preliminar da produção do biodiesel de óleo de palma para as condições do Brasil e da Colômbia.. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Proceedings online...** Available from: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000100026&lng=en&nrm=abn>. Access on: 04 Jan. 2012.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quimi. Nova**. v. 32, nº 3, p. 776-792, 2009.

DAMBISKI, Lorena. **Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico**. 2007, 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2010.

DORS, Gisanara. **Etanólise enzimática do óleo de palma visando à produção de biodiesel em sistema contínuo**. 2011. 231p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

DOURADO, Franco William Novaes. **Avaliação da qualidade de sementes e plântulas de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)**. 2009.

102p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, BA, 2009.

DURÃES, F. O.; LAVIOLA, B. G. **Pinhão Manso: Matéria prima potencial para produção de biodiesel no Brasil**. 2009. 5p. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2009/ADM-1%20Pinhao-manso%20-%20materia-prima%20potencial%20para%20producao%20de%20biodiesel%20no%20Brasil.doc>>, Acesso em: 27 jul 2011.

FERRARI, R. A. et al. Avaliação da composição química e de constituinte tóxico em acessos de pinhão-manso de diferentes origens. **Brazilian Journal of Food Technology**. vol. 12, nº 4, p. 309-314, 2009.

FIGUEIREDO, M. K. -K., ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R. N. Low temperature conversion (LTC) of castor seeds – A study of the oil fractions (pyrolysis oil). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 86, p. 53-57, 2009.

FREIRE, E. de A.; LIMA, V. L. A. de. **O cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) para a produção de biodiesel**. Cultivar online 2010. 5p. Disponível em: <<http://www.grupocultivar.com.br/site/content/artigos/artigos.php?id=933>>, Acesso em: 27 de jul 2011.

FREIRE, L. M. S.; BICUDO, T. C.; ROSENHAIM, R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BOTELHO, J. R.; CARVALHO FILHO, J. R.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SOUSA, A. G. Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L. **J. Therm. Anal. Calorim**. v. 96, p. 1029-1033. 2009.

GIRARDI, Jonathan dos Santos. **Avaliação da influência das condições de cultivo sobre os teores de compostos de interesse presentes nos extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) obtidos por CO₂ a altas pressões**. 2010, 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.

GLISIC, S.; SKALA, D. The problems in design and detailed analyses of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical

conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 49, p. 293-301. 2009.

GOLDFARB, M.; DUARTE, M. E. M.; MATA, M.E. R. M. C.; NASCIMENTO, L. C. do; BRITO, N. M.; SOUTO, F. M.; Incidência de fungos e qualidade fisiológica de sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) após o armazenamento criogênico. **Biotemas**. Vol. 23, nº1, p. 19-26, 2010.

GOMES, Michelle Mendes da Rocha. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. 2009. 92p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

GUEDES, C. L. B., ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**. v. 33, nº 4, p. 781-786. 2010.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 49, p. 286-292, 2009.

HAWASH, S.; KAMAL, N.; ZAHER, F.; KENAWI, O.; EL DIWANI, G. Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. **Fuel**. v. 88, p. 579-582. 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª ed. 1ª. Edição Digital. São Paulo-SP, Instituto Adolfo Lutz, 2008, 1020p.

JAYARAMN, P.; NESA PRIYA, S.; PARAMESHWARI, S.; SHYAMALA PRIYA, S.; JAWAHAR, N.; SEKAR BABU, H. Occurrence of storage fungi in *Jatropha curcas* L.) seeds. **African Journal of Microbiology Research**. v. 5, p. 475-480, 2011. ISSN 1996-0808.

KING, A. J.; HE, W. CUEVAS, J. A.; FREUDENBERGER, M. RAMIARAMANANA; GRAHAM, I. A. Potential of *Jatropha curcas* as a source of renewable oil and animal feed. **Journal of Experimental Botany**. v. 60, nº 10, p. 2897-2905. 2009.

KUSDIANA, D. SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**. v. 91, p. 289-295. 2004.

KYWE, T. T.; OO, M. M. Production of Biodiesel from *Jatropha* Oil (*Jatropha curcas*) in Pilot Plant. **World Academy of Science, Engineering and Technology**. v. 50, p.477-483. 2009.

LANÇAS, Fernando Mauro. Extração com fluido supercrítico: *Quo vadis?* **Revista Analytica**. Novembro, nº 2, 7p, 2002.

ao lodo de esgoto adicionado de óxido de cálcio e ferro para obtenção de bio-óleo combustível. 2010. 256p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2010.

LEÃO, Luana Silva. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico**. 2009. 84p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

LIM, S. LEE, K. T. Effects of solid pre-treatment towards optimizing supercritical methanol extraction and Transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. **Separation and Purification Technology**. v. 81, p 363-370. 2011.

LIM, S.; HOONG, S. S.; TEONG, L. K.; BHATIA, S. Supercritical fluid reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with methanol: A novel biodiesel production method. **Bioresource Technology**. v. 101, p 7169-7172, 2010.

LOBO, I. P.; FERREIRA, L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v. 32, nº 06, p. 1596-1608. 2009.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**. v. 83, p. 2029-2033. 2004.

MAKKAR, H.; MAES, J.; GREYT, W. D.; BECKER, K.; Removal and Degradation of Phorbol Esters during Pre-treatment and

Transesterification of *Jatropha curcas* Oil. **Journal American Oil Chemistry Society**. v. 86, p 173-181. 2009.

MARQUES M. V.; SILVA C. F. G. da; NACIUK F. F.; FONTOURA L. A. M. A Química, os Processos de Obtenção e as Especificações do Biodiesel. **Revista Analytica**. fevereiro/março 2008, nº33, 72-86p.

MARQUES, C. S.; QUEIROZ, M. das G. M.; SOARES, E.; SILVA, D. N. da. **Avaliação do óleo obtido do albúmen de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) extraído com ciclo-hexano**. In: IV Fórum Desenvolvimento Regional: Compromisso da Universidade. Montes Claros, 22 a 25 de setembro de 2010. 2010. 3p.

MELO JÚNIOR, Carlos Augusto Ribeiro de. **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas**. 2008, 86p. Dissertação (Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2008.

MELO, J. C.; BRANDER JUNIOR, W.; CAMPOS, R. J. A.; PACHECO, J. G. A.; SCHULER, A. R. P.; STRAGEVITCH, L. **Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel**. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: artigos técnicos científicos. Brasília, 31 de agosto e 1 de setembro de 2006. 2006. 198-203.

MENDONÇA, S.; LAVIOLA, B. G. **Uso potencial e toxidez da torta de pinhão-manso**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2009 (Comunicado Técnico 001). 8p. ISSN 2177 4447.

MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Catalytic fast pyrolysis of *jatropha* wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 94, p. 75-82, 2012.

NAYAK, B. S. PATEL, K. N. Physicochemical Characterization of Seed and Seed Oil of *Jatropha curcas* L. Collected from Bardoli (South Gujarat). **Sains Malaysiana**. nº 39, 951-955p. 2010.

NIRANJAN, H. G., RAMESH BABU, H. N. RAJESHWARI, N. Impact of Storage Containers on Germination and Seed Quality of *Jatropha curcas* L. **International Journal of Advances in Science and Technology**. Vol. 2, nº 3, 83-99p. 2011.

NZIKOU, J. M.; MATOS, L.; MBEMBA, F.; NDANGUI, C. B.; PAMBOU-TOBI, N. P. G.; KIMBONGUILA, A.; SILOU, Th.; LINDER, M.; DESOBRY, S. Characteristics and Composition of *Jatropha curcas* Oils, Variety Congo-Brazzaville. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**. v. 1, p. 154-159, 2009. ISSN: 2040-7467.

PARENTE, Expedito J. de S. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Editora Unigráfica: Fortaleza-CE. 2003.

PARTHIBAN, K. T.; SELVAN, P.; PARAMATHMA, M.; UMESH KANN, S.; KUMAR, P.; SUBBULAKSHMI, V.; VENNILA, S. Physico-chemical characterization of seed oil from *Jatropha curcas* L. genetic resources. **Journal of Ecology and the Natural Environmental**. v. 3, 163-167p, May 2011. 2011. ISSN 2006-9847.

PATIL, P. D.; CUDE, V. G.; DENG, S. Biodiesel Production from *Jatropha curcas*, Waste Cooking, and *Camelina Sativa* Oils. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 48, 10850-10856p. 2009.

PEDERSSETTI, Márcia Mantovani. **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado**. 2008. 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2008.

PEIXOTO, E. C. D.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de soja refinado/ácido linoléico comercial etanol hidratado, a 25 °C**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas-SP, 24 a 27 de julho de 2005. 2005. 6p.

PENHA, M. da N. C.; SILVA, M. D. P.; MENDONÇA, K. K. M.; BRANDÃO, K. S. R.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2., 2007, Brasília. **Anais**. Brasília: MCT/ABIPTI, 2007.

PEREIRA, Cristiane de Souza Siqueira. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.)**. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia

Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

PINHÃO MANSO. **A planta: Pinhão Manso – *Jatropha curcas***. Biodieselbr online Ltda. 2006. Disponível em: <<http://www.pinhaomanso.com.br/pinhaomanso.html>> Acesso em: 22 jul 2011.

POPIOLSKI, Ariana Secco. **Otimização do processo de produção enzimática de biodiesel em sistema livre de solvente em banho de ultrassom**. 2011. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, RS, 2011.

RATHORE, V.; MADRAS, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. **Fuel**. v. 86, 2650-2659p. 2007.

REDA S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**. fevereiro/março, nº 27, p 60-67, 2007.

REDA S. Y.; COSTA B.; SOSSELA R. Determinação da glicerina livre em amostras de biodiesel etílico por RMN de hidrogênio. **Revista Analytica**. abril/maio, nº 34, p 86-90, 2008.

REDA, Seme Youssef. **Estudo Comparativo de Óleos Vegetais Submetidos a Estresse Térmico**. 2004, 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2004.

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

ROCHA, Maria do Socorro. **Caracterização morfofisiológica, criopreservação e resposta à salinidade de acessos de pinhão manso**. 2010. 165p. Dissertação (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2010.

ROSA, Clarissa Dalla. **Produção enzimática de biodiesel em modo contínuo em meio pressurizado**. 2009. 134p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009.

SÁ, Danila Alves Corrêa de. **Transporte, etiologia, patogenicidade e transmissibilidade de fungos associados à sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)**. 2010. 68p. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, TO, 2010.

SAKA, S; KUSDIANA, D.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**. v. 80, p 225-231. 2001.

SANTOS, Wilson Linhares dos. **Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem solvente**. 2009. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2009.

SATO, M.; BUENO, O. de C., ESPERANCINI, M. S. T.; FRIGO, E. P. A cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.): uso para fins combustíveis e descrição agrônômica. **Revista Varia Scientia**. vol. 07, nº 13, p. 47-62, 2009.

SEBADELHE, Cláudia Sofia Moutinho. **Contribuição do sector do azeite para a produção de biodiesel**. 2008. 125p. Dissertação (Mestrado em Olivicultura, Azeite e Azeitona de Mesa). Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2008.

SEBRAE. **Biodiesel**. Serviço Brasileiro de Apoio as Micro e Pequenas Empresas. Cartilha Sebrae – DF. Brasília, DF. 2007. 68p. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf> Acesso em: 10 ago 2011.

SILVA, Guilherme Augusto Martins da. **Síntese enzimática, caracterização físico-química e térmica de biodiesel de sebo bovino por rota etílica**. 2009. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2009.

SILVA, Y. P.; BOCKEL, W. J.; MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I.; PIATNICKI, C. M. S. **Formação e caracterização de microemulsões**

de biodiesel. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2º, 2007, Brasília, DF, 6p.

SOARES, Tatiane Aparecida. **Análise de acidez graxa como índice de qualidade em grãos de soja.** 2003. 74p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho. Botucatu, SP, 2003.

SOUZA, A. D. de; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso nabo-forrageiro e crambe. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.44, n.10, p.1328-1335, out. 2009a.

SOUZA, J. B. G.; RÉ-POPPI, N.; RAPOSO JUNIOR, J. L. Characterization of pyrolygneous acid used in agriculture by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society.** p. 1-8. 2012.

SOUZA, Y. A. de. LIRA, M. A. P.; OLIVEIRA, D. A. B.; EVANGELISTA, R. V.; DRUMOND, M. A.; DANTAS, B. F. Avaliação da qualidade fisiológica de diferentes lotes de sementes de pinhão-manso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA EM PINHÃO MANSO, 2009, Brasília, DF. Pesquisa, desenvolvimento e inovação: tecnologia para biocombustível - **Anais.** Brasília, DF: Embrapa Agroenergia: ABPPM, 2009b.

SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Thermal decomposition study on *Jatropha curcas* L. waste using TGA and fixed bed reactor. **Journal of Analytical and Applied.** Pyrolysis. v. 85, p. 155-162, 2009.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. **The Journal of Supercritical Fluids.** v. 53 p. 88-91. 2010.

TAPANES, N. C.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel.** v 87, p 2286-2295. 2008.

VALE, A. T. do; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F. de S. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p.267-273, abr./jun. 2011.

VENY, H.; BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; HASAN, M.; RAMAN, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Density of *Jatropha curcas* Seed Oil and its Methyl Esters: Measurement and Estimations. **International Journal Thermophys.** v. 30, 529-541p. 2009.

VILLELA, Francisco Amaral; MENEZES, Nilson Lemos de. O Potencial de Armazenamento de cada Semente. **Seednews**. jul/ago 2009, ano XIII, nº 4. Disponível em: <http://www.seednews.inf.br/_html/site/content/reportagem_capa/imprimir.php?id=31> Acesso em: 10 dez. 2011.

WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. **Progress in Natural Science**. v. 19, p. 273-284, 2009.

WUST, Elisiane. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de Resíduos gordurosos**. 2004. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, 2004.

YUNUS, Robiah; SYAM, Azhari Muhammad. **Kinetics os transesterification of *Jatropha curcas*-based triglycerides with an alcohol in the presence of alkaline catalyst**. Proceeding of the 1st International Nuclear and Renewable Energy Conference (INREC10), Amman, Jordan, March 21-24, 2010.

ZANETTE, Andréia Fátima. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 2010. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2010.