

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E POS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIÊNTÍFICA

**PIB-E/0084/2010 - Produção e caracterização de biodiesel de pinhão
manso.**

Bolsista: Rafaela Fernanda Batista, CNPq

ITACOATIARA
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E POS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIÊNCIA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0084/2010

Produção e caracterização de biodiesel de pinhão manso

Bolsista: Rafaela Fernanda Batista, CNPq
Orientador: Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins

ITACOATIARA
2011

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia – ICET.

RESUMO

A crescente demanda por energia a base de petróleo tem reduzido cada vez mais suas reservas. Afora o fato da maioria dessas reservas estarem concentradas em uma minoria de países em constantes conflitos que, em alguns momentos, elevam o custo do petróleo. A preocupação com as reservas de petróleo, que pode impactar nos preços futuros desse combustível, aliada aos impactos ambientais devido a emissão de gases e fuligem gerados durante sua queima tem instigado, nas últimas décadas, a busca por fontes alternativas a esses combustíveis. Sendo assim, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa viável e promissora para substituição, total ou parcial do óleo diesel de origem fóssil em motores a combustão interna com ignição por compressão. A busca pela inserção do biodiesel na matriz energética tem sido um dos focos de vários países e blocos comerciais. Esse interesse se alicerça num tripé: (1) ambiental (melhoria das condições climáticas por redução das emissões e utilização de CO₂ pela matéria-prima); (2) social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima) e (3) energia (independência de fornecedores, consumidores produzindo sua própria energia). No Brasil, inúmeros estudos têm sido feito com diferentes oleaginosas para produção de biodiesel. Nesses estudos têm sido avaliadas as potencialidades bioenergéticas de cada região, a fim de que a produção de biodiesel possa cumprir uma das suas funções sociais que é gerar emprego e renda no campo. No Amazonas, uma das oleaginosas com potencial para produção de biodiesel é o pinhão manso. O pinhão manso, cientificamente conhecido como *Jatropha curcas L.*, é uma espécie nativa da América tropical, resistente a longas estiagens e a pragas e doenças, sendo adaptável a condições edafoclimáticas muito variáveis. Desenvolve-se bem tanto em regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, assim como em terrenos áridos e pedregosos, podendo suportar longos períodos de seca. Essa planta atinge até 4 m de altura, com flores pequenas de cor amarelo-esverdeadas e frutos no formato de cápsulas com sementes escuras, lisas, dentro das quais se encontra uma amêndoa branca, rica em óleo. A semente pode ter 33,7 a 45% de cascas e 55 a 66% de amêndoa. As sementes do pinhão manso fornecem de 50 a 52% de óleo, quando extraído com solvente, e 30 a 35% em casos de extração por prensagem. Nesse contexto, dada às características favoráveis e a disponibilidade natural de pinhão manso na região do Amazonas, sobretudo em propriedades próximas a Itacoatiara, foi proposto nesse trabalho estudos para obtenção e caracterização de biodiesel a partir dessa biomassa. A princípio tentou-se obter biodiesel com rota exclusivamente etílica, contudo, observou-se dificuldades técnicas para uma boa separação do biodiesel da glicerina. Posteriormente, produziu-se o biodiesel metílico (100%), no entanto, com intuito de se utilizar a menor percentagem possível de metanol, as reações de transesterificação foram realizadas utilizando misturas de metanol/etanol nas proporções de 40%/60% e 50%/50% metanol/etanol. Como resultado, verificou-se que o biodiesel etílico-metílico apresentou maior rendimento quando comparado com o biodiesel da rota metílica. O rendimento para essas proporções foram de 78,7, 88,0 e 88,7 %,

respectivamente. O índice de acidez foi de 0,60, 1,06 e 0,74. O índice de saponificação foi de 67,9, 64 e 55. Assim sendo, o trabalho contribuiu com dados de grande valia para estudos sobre a produção de biodiesel utilizando a mistura metanol/etanol.

ABSTRACT

The growing demand for petroleum-based energy has increasingly reduced its reserves. Aside from the fact that most of these reserves are concentrated in a minority of countries in constant conflict that, at times, increase the cost of oil. Concern about oil reserves, which can impact on future prices of fuel, coupled with the environmental impacts of greenhouse gas emission and soot generated during burning has instigated in recent decades, the search for alternative sources of these fuels. Therefore, vegetable oils appear as a viable and promising alternative to replace all or part of the fossil diesel fuel in internal combustion engines with compression ignition. The search for the introduction of biodiesel in the energy matrix has been a focus of many countries and trading blocs. This interest is founded on a tripod: (1) environmental (climatic conditions improved by reducing CO₂ emissions and the use of raw materials), (2) social (rural development associated with the production of raw materials) and (3) energy (independence from suppliers, consumers producing their own energy). In Brazil, several studies have been done with different oilseeds for biodiesel production. In these studies have been assessed bioenergy potential of each region, so that the production of biodiesel to fulfill one of its social functions is to generate employment and income in rural areas. In the Amazon, a potential oilseed for biodiesel production is *Jatropha*. *Jatropha*, scientifically known as *Jatropha curcas* L. is a native of tropical America, long resistant to drought and pests and diseases, and adaptable to soil and climatic conditions vary widely. It grows well in both tropical dry and humid equatorial zones, as well as in arid and rocky, and can withstand long periods of drought. This plant reaches up to 4 m tall, with flowers small and greenish-yellow fruit in the form of capsules with seeds dark, smooth, within which is a white almond, rich in oil. The seed can be 33.7 to 45% bark and 55 to 66% of almond. The seeds of *Jatropha* provide 50 to 52% oil, when extracted with solvent, and 30 to 35% in cases of extraction by pressing. In this context, given the favorable characteristics and natural availability of *jatropha* in the Amazon region, especially in properties near the Itacoatiara, was proposed in this work for obtaining and characterization of biodiesel from biomass. At first we tried to obtain exclusively ethyl biodiesel route, however, there are technical difficulties for a good separation of biodiesel from the glycerin. Later, they produced methyl biodiesel (100%), however, with the aim of using the smallest possible percentage of methanol, the transesterification reactions were performed using mixtures of methanol / ethanol in the proportions of 40% / 60% and 50% / 50% methanol / ethanol. As a result, it was found that methyl-ethyl biodiesel showed a higher yield when compared with the methyl biodiesel route. The performance for these ratios were 78.7, 88.0 and 88.7%, respectively. The acid value was 0.60, 1.06 and 0.74. The saponification index was 67.9, 64 and 55. Thus, the work contributed valuable data for studies on the production of biodiesel using methanol / ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.....	10
Figura 2. Modelo ilustrativo da reação geral de Transesterificação.....	12
Figura 3. Semente do pinhão manso.....	14
Figura 4. Reação do óleo com a solução metóxido.....	15
Figura 5. Separação do biodiesel e da glicerina.....	16
Figura 6. Processo de lavagem do biodiesel.....	16
Figura 7. Mistura biodiesel/glicerina após reação de transesterificação.....	17
Figura 8. Separação das fases biodiesel/glicerina.....	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da matriz energética no mundo e no Brasil.....	10
Tabela 2. Rendimento de casca e amêndoa da semente de pinhão manso.....	16

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	10
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	14
4.1. COLETA DOS FRUTOS DE PINHÃO MANSO.....	14
4.2. PREPARAÇÃO DAS SEMENTES PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	14
4.3. OBTENÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO.....	15
4.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE PINHÃO MANSO.....	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
6. CONCLUSÕES.....	19
7. DIFICULDADES TÉCNICAS PARA REALIZAÇÃO DE ALGUMAS ANÁLISES / JUSTIFICATIVA.....	20
8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	21
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	21

1. INTRODUÇÃO

Embora no final do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor a diesel, tenha desenvolvido um motor que funcionava à base de uma variedade de óleos vegetais, o aprimoramento do motor a óleo diesel, criou barreiras técnicas para a utilização do óleo vegetal e, com aumento em escala industrial da petroquímica, os preços tornaram-se imbatíveis. Felizmente, em meados dos anos 70, devido às crises mundiais que elevaram muito o preço do petróleo, os óleos vegetais voltaram a ser pesquisados para servir como fonte de combustão para motores. Desde então, estudos foram feitos para contornar a inviabilidade de seu uso direto como combustível, sendo a sua alta viscosidade um dos principais fatores. Esse inconveniente foi contornado através do uso de alguns métodos, como craqueamento, esterificação e transesterificação, tendo como produto final ésteres (biodiesel), grupamentos químicos muito parecidos com os hidrocarbonetos que formam o óleo diesel (OTERA, 1993; FUKUDA et al, 2001).

O biodiesel é uma fonte de combustível renovável e biodegradável, obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal (mamona, girassol, soja, algodão, canola, milho, palma). Além disso, como o biodiesel comercializado no Brasil, segundo Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP Decreto nº 5.448 de 20/05/2005), deve apresentar uma relação de 2% de biodiesel para 98% de diesel, o monitoramento de outros metais, comumente presente no diesel, se faz necessário (ANP Resolução nº 7 de 19/03/2008).

A busca pela inserção do biodiesel na matriz energética tem sido um dos focos de vários países e blocos comerciais (PINTO et al, 2005; SUAREZ et al, 2007, RANGANATHAN et al, 2008). Esse interesse se alicerça num tripé: (1) ambiental (melhoria das condições climáticas por redução das emissões e utilização de CO₂ pela matéria-prima); (2) social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima) e (3) energia (independência de fornecedores, consumidores produzindo sua própria energia).

No Brasil, inúmeros estudos têm sido feito com diferentes oleaginosas para produção de biodiesel. Nesses estudos têm sido avaliadas as potencialidades bioenergéticas de cada região, a fim de que a produção de biodiesel possa cumprir uma das suas funções sociais que é gerar emprego e renda no campo. No Amazonas, uma das oleaginosas com potencial para produção de biodiesel é o pinhão manso.

Cientificamente conhecido como *Jatropha curcas* L., o pinhão manso é uma espécie, resistente a longas estiagens e a pragas e doenças, sendo adaptável a condições edafoclimáticas muito variáveis. Desenvolve-se bem tanto em regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, assim como em terrenos áridos e pedregosos, podendo suportar longos períodos de seca (ARRUDA et al., 2004; PRAMANIK et al., 2003).

Nesse contexto, dada às características favoráveis e a disponibilidade natural de pinhão manso na região do Amazonas, sobretudo em propriedades próximas a

Itacoatiara, é proposto nesse trabalho estudos para obtenção e caracterização de biodiesel a partir dessa biomassa. Esses estudos poderão estimular os produtores locais de pinhão manso para produção de biodiesel, seja para uso de subsistência ou para comercialização.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- ✓ Produzir biodiesel a partir de pinhão manso e avaliar alguns parâmetros de qualidade segundo normas da ANP.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudar diferentes rotas para produzir biodiesel a partir de óleos de pinhão manso;
- ✓ Estudar as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido, a fim de obter esse biocombustível segundo especificações da ANP;
- ✓ Estudar a viabilidade econômica da produção de biodiesel para região do Médio Amazonas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A busca por sistemas sustentáveis tornou-se meta fundamental para a sociedade como um todo, devido às mudanças ocorridas no meio ambiente, geradas pelo processo de industrialização. Em face deste quadro, somada a provável redução de combustíveis fósseis, alternativas produtivas vem sendo estudadas, visando obter sistemas economicamente viáveis, socialmente justos e ecologicamente adequados. Sendo assim, as energias provenientes de fontes renováveis são hoje uma alternativa promissora frente às energias oriundas de fontes fósseis, por permitirem um fornecimento de energia sustentável, um menor impacto ambiental e uma redução na dependência de combustíveis fósseis (DORIAN *et al.*, 2006; WIHESRAARI, 2005; BAIRD, 2002).

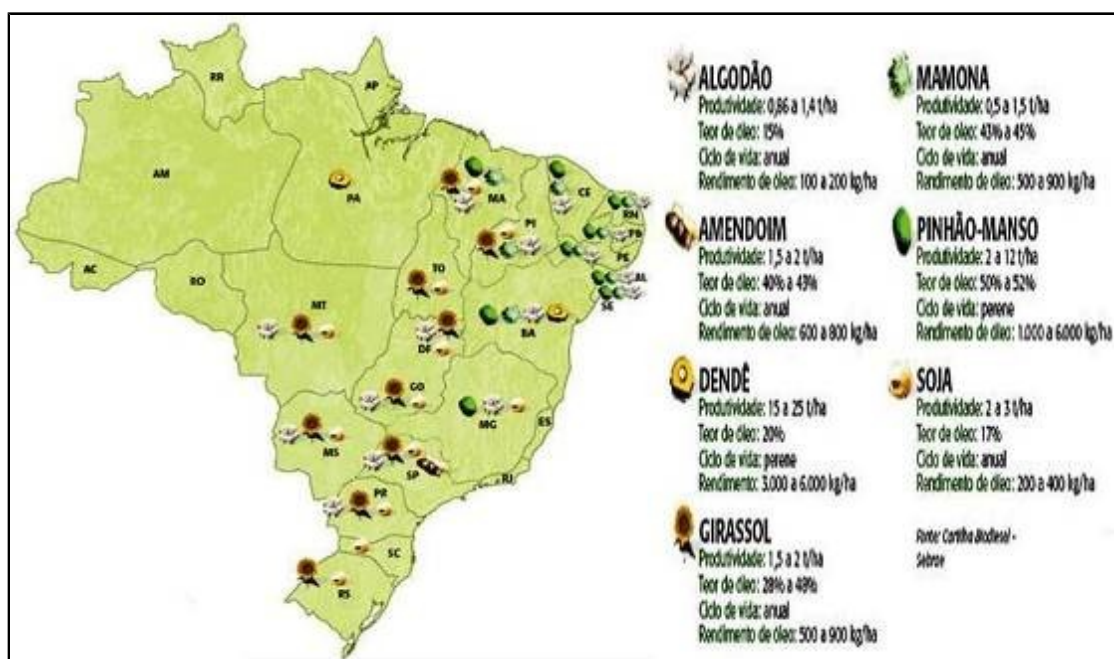
A presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira é bastante significativa, principalmente a hidroeletricidade e a biomassa (**Tabela 1**), onde essa última representa a principal alternativa de substituição frente ao petróleo (BAIRD, 2002). Dessa forma, dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energias renováveis, os óleos vegetais tem sido priorizados por apresentarem alternativa para a geração de energia, apoiando a agricultura familiar, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais (RAMOS *et al.*, 2003).

Tabela 1. Composição da matriz energética no mundo e no Brasil.

Fontes	Percentagens em relação ao total de energia (%)	
	Mundo	Brasil
Petróleo	35,3	43,1
Carvão mineral	23,2	6,0
Gás natural	21,1	7,5
Biomassa tradicional	9,5	8,5
Nuclear	6,5	1,8
Hidroelétrica	2,2	14
Biomassa moderna	1,7	23
Outras renováveis	0,5	0,1

Fonte: Adaptado MME (2005)

Nesta perspectiva, o Brasil, pela grandiosa extensão territorial e pelas vantajosas condições de clima e solo, é o país que oferece como poucos no mundo, a exploração da biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos. No caso do biodiesel têm-se oleaginosas que são matérias primas de qualidade para a obtenção de bicomcombustíveis, a exemplo da mamona, girassol, dendê, pinhão manso, algodão, soja, amendoim, entre outras espécies da flora nacional (**Figura 1**).



Fonte: Revista Globo Rural, nº 267, janeiro 2008.

Figura 1. Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.

Em 1980, a primeira patente sobre a produção de combustíveis a partir de óleos vegetais foi registrada no Brasil. Atualmente, tais combustíveis, (designados por biodiesel e que pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, “é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente

combustíveis de origem fóssil”) têm sua produção incentivada e respaldada pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Este programa objetiva a implementação, de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2006a).

Neste sentido, dentre as culturas energéticas apontadas com grande potencial energético, a do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é a que apresenta um dos cenários mais positivos, pela não concorrência com outros mercados, como acontece com outras culturas oleaginosas (FRIGO SATO et al., 2008; SATURNINO et al., 2005).

Nativa da América Central e/ou do Sul encontra-se amplamente distribuída na América Central, África e Ásia (Basha et al., 2009). Segundo Arruda et al. (2004) e Achtenet al. (2008) a *Jatropha curcas* L. é considerada uma espécie nativa do Brasil. No entanto, Durães (2009) a posiciona como uma espécie natural introduzida há séculos que se encontra dispersa em grande parte do território nacional. As regiões tropicais e subtropicais exibem condições climáticas adequadas ao desenvolvimento da planta (Jongschaape et al., 2007). Há relatos de sua ocorrência sob temperaturas superiores a 20° C e precipitação anual entre 250 mm e 3000 mm (Foidl, et al., 1996; Arruda et al., 2004; Tominaga et al., 2007). Essa planta atinge até 4 m de altura, com flores pequenas de cor amarelo-esverdeadas e frutos no formato de cápsulas ovóides com sementes escuras, lisas, dentro das quais se encontra uma amêndoa branca, rica em óleo. A semente pode ter 33,7 a 45% de casca e 55 a 66% de amêndoa, fornecendo de 50 a 52% de óleo, quando extraído com solvente, e 30 a 35% em casos de extração por prensagem (ARRUDA et al., 2004; HAAS et al., 2000; OPENSHAW, 2000; AKINTAYO, 2004).

Durante a Segunda Guerra Mundial, na África e na Ásia, o óleo do pinhão manso foi utilizado como substituto do diesel e devido a esta necessidade, as pesquisas sobre o uso deste óleo em motores a diesel começaram a ser desenvolvidas, porém, foram abandonadas com a evolução da situação internacional pós-guerra (MARTINS e CRUZ, 1985; FOILD et al., 1996; HELLER, 1996; ARRUDA et al., 2004).

O óleo do pinhão manso está sendo hoje, o grande motivo para que haja investimento em cultivos da planta. EPAMIG (2003) aborda importante característica do óleo do pinhão manso, diferente de oleaginosas como dendê, macaúba, pequi e outras, que apesar de apresentarem uma alta produção de óleo, seus frutos quando colhidos devem ser processados em 24 horas, em função de se alterarem quimicamente, o que compromete a qualidade, diferente das sementes do pinhão manso que podem ser estocadas por até dois anos, sem que haja essas alterações.

Segundo Ackon e Ertel (2005), o óleo de pinhão manso reduz as emissões de CO₂, não emite gases de efeito estufa e contém enxofre em valores inexpressivos (não formando dióxido de enxofre que causa a chuva ácida), sendo, portanto, uma alternativa que atende aos fatores ambientais.

Arruda et al. (2004) citaram pesquisas onde o óleo de pinhão apresentou bom rendimento em motores a diesel, quando utilizado cru, contudo seu consumo é maior, devido à diferença do poder calorífico com relação ao diesel, o que também é descrito por Augustus et al. (2002), para quem este óleo deve ser usado como fonte energética intermediária. Saturnino et al. (2006) também constataram em análises no CETEC-MG, que o óleo de pinhão manso tem 83,9% do poder calorífico do óleo diesel e com substituição do diesel pelo óleo de pinhão manso, o consumo poderá ser 16,1% maior.

A substituição do diesel pelo óleo cru vegetal pode trazer alguns problemas aos motores, o que pode ser resolvido através de mudanças no motor ou pelo o processo de transesterificação do óleo, que consiste numa reação química entre o óleo vegetal com um álcool (anidro ou etílico hidratado) na presença de um catalisador (ENCINAR et al., 2002). Dessa reação também se extrai glicerina, produto com diversas aplicações na indústria química (MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2006).

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (**Figura 2**). O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiométrica completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o álcool geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (MEHER et al., 2006.; DEMIRBAS, 2005).

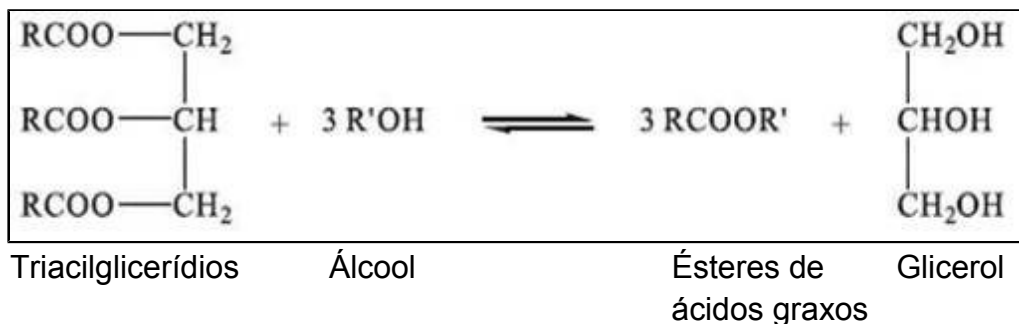


Figura 2. Modelo ilustrativo da reação geral de Transesterificação

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo e pelas proporções do álcool utilizado, por diferentes catalisadores e suas quantidades, agitação da mistura, temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos (GALVÃO, 2007). Os catalisadores comumente utilizados

nesse processo são NaOH e KOH, porém a presença do sódio ou potássio no produto final é indesejável (EDLUND et al., 2002).

É importante referir que os alcoóis mais utilizados são o metanol (rota metílica) e o etanol (rota etílica), sendo a utilização de metanol geralmente preferida, principalmente, por razões econômicas e relacionadas ao processo de produção. O metanol é mais barato que o etanol, é isento de água, possui cadeia mais curta e maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre o biodiesel 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, não sua toxicidade é menos preocupante. Entretanto, a utilização de etanol implica que este esteja isento de água, assim como o óleo, pois, caso contrário, a reação de saponificação se tornará abundante e a separação da glicerina será difícil, acarretando numa diminuição do rendimento do produto principal (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998).

O biodiesel constitui na atualidade uma das mais importantes alternativas para os combustíveis derivados do petróleo. Em função dessa importância e da futura regulamentação para sua utilização, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel é uma das maiores preocupações do governo brasileiro. Assegurar um combustível de qualidade, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais de tal preocupação (GALVÃO, 2007).

A especificação do biodiesel no Brasil ficou a cargo da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Até o momento, foram editadas duas portarias sobre o biodiesel: a portaria nº 240, que trata o uso de combustíveis, cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP; e a portaria nº 255, que trata a especificação técnica do biodiesel puro a ser adicionado ao diesel automotivo (GALVÃO, 2007).

Nesse contexto, este trabalho visa produzir e caracterizar o biodiesel a partir do óleo de pinhão manso do município de Itacoatiara, seguindo algumas especificações da ANP.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. COLETA DOS FRUTOS DE PINHÃO MANSO

Os frutos de pinhão manso foram coletados no plantio localizado na rodovia AM-010, no quilômetro 240 sentido MAO-ITA, no município de Itacoatiara. A colheita foi realizada manualmente quando os frutos se encontravam no estágio de maturação de cor castanho escuro e preto (secos).

4.2. PREPARAÇÃO DAS SEMENTES PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (UFAM), no período de setembro a dezembro de 2010. Inicialmente os frutos foram debulhados, em seguida as sementes foram

colocadas na estufa a 60°C por 24 horas. Após a secagem, foram pesadas 100g de sementes totalizando quatro amostras. Após este procedimento, as sementes foram descascadas com o auxílio do almofariz e pistilo com o objetivo de separar a casca do albúmen (rico em óleo), bem como obter a média da massa da casca e da amêndoa (**Figura 3**).

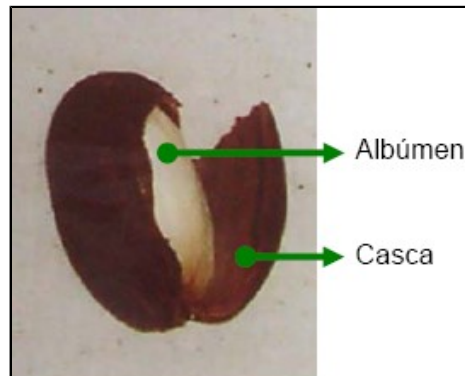


Figura 3. Semente do pinhão manso

Para aumentar a superfície de contato com o solvente, foi utilizado um multiprocessador para triturar as amêndoas.

4.3. OBTENÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Após trituração das sementes o material triturado foi colocado em envelope, feita de papel filtro, para que, no processo de extração do óleo de pinhão manso, apenas o óleo fosse arrastado para o balão de fundo redondo. A extração foi realizada no próprio laboratório de pesquisa usando um sistema de extração de Soxhlet e uma amostra de 50g previamente seca e triturada, por cerca de 8h, utilizando éter de petróleo como solvente.

Para separar o óleo do solvente, realizou-se uma destilação simples. Em seguida, o óleo foi transferido para o dessecador para resfriamento e evitar que absorvesse a umidade do ar. Posteriormente, o óleo foi pesado para determinar o percentual de óleo nas amêndoas.

4.4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

A produção de biodiesel de pinhão manso segue 3 etapas: reação de transesterificação, separação do biodiesel do coproduto e lavagem do biodiesel.

4.4.1. Reação de transesterificação

Para obtenção do Biodiesel metílico, colocou-se em um béquer, 100 mL de óleo de pinhão manso e, sob agitação, reagiu-se com uma solução metóxido. A solução metóxido foi preparada pela reação de 40 mL de álcool metílico com 1,5g de hidróxido de potássio. Para ilustrar a reação de transesterificação a mesma está representada na **Figura 4**.



Figura 4. Reação do óleo com a solução metóxido

4.4.2. Separação do biodiesel do coproduto

Para separar o biodiesel da glicerina, após 2 horas de agitação constante, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 24h, **Figura 5**.

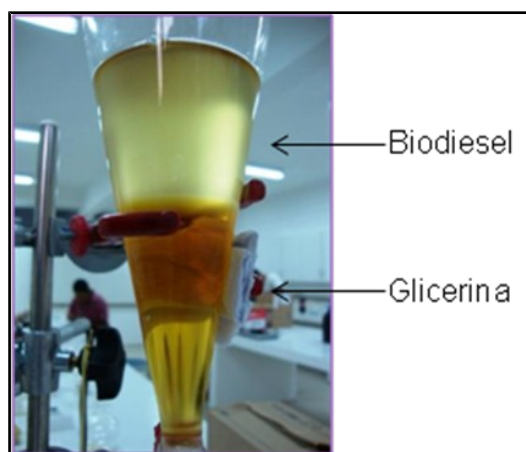


Figura 5. Separação do biodiesel da glicerina

Terminada a separação do biodiesel da glicerina, **Figura 4**, removeu-se a glicerina, coproduto da reação de transesterificação, fase inferior do funil de separação. A fase inferior também contém, além da glicerina, o álcool e o hidróxido de potássio que não reagiu na reação de transesterificação, sendo assim removidos junto com a glicerina.

4.4.3. Lavagem do biodiesel

Após separação do biodiesel da glicerina, a fase superior foi preservada para a realização da lavagem. A etapa de lavagem foi realizada por meio de 6 lavagens através da adição de água destilada à 60°C, **Figura 6**, até pH neutro ($\text{pH} \approx 7,0$) da água de lavagem.



Figura 6. Processo de lavagem do biodiesel

Quando o pH da água de lavagem era aproximadamente 7,0, o biodiesel foi submetida a temperatura de 100° C, por 3 h, para eliminar os traços de umidade e de álcool, obtendo assim um biodiesel puro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A semente de pinhão manso apresentou 39,4% de casca e 60,3% de amêndoa (**Tabela 2**). Segundo Arruda et al (2004), a semente pode ter 33,7 a 45% de casca e 55 a 66% de amêndoa. No processo de extração do óleo da amêndoa observamos um rendimento de 57%, sendo que a bibliografia traz que a quantidade de óleo médio extraído é de aproximadamente 52-62% (BERMANN et al., 2007).

Tabela 2. Rendimento de casca e amêndoa da semente de pinhão manso

AMOSTRA*	CASCA	AMÊNDOA
1	38.890	60.688
2	39.727	59.904
3	38.963	60.609
4	40.047	59.987
MÉDIA	39.407	60.297

*100g de amostra

Inicialmente, procurou-se produzir o biodiesel a partir do óleo de pinhão manso usando como álcool o etanol (álcool etílico anidro). Contudo, não foi possível visualizar as fases contendo o biodiesel e a glicerina, **Figura 8**, como já era esperado, segundo a literatura.



Figura 7. Mistura biodiesel/glicerina após reação de transesterificação

Por outro lado, alguns trabalhos da literatura dizem ser possível a separação do biodiesel da glicerina em reações de transesterificação em etanol. Entretanto, isso só é possível com a adição de glicerina na etapa de separação. Isso faz com que a glicerina miscível no biodiesel seja aglutinada a glicerina adicionada e ocorra a separação.

Como na reação de transesterificação se produz glicerina, não é boa prática utilizar mais glicerina para tornar possível a separação do biodiesel da glicerina produzida. Por isso, se procurou trabalhar com misturas metanol/etanol, ao invés de etanol ou metanol apenas.

Embora a reação de transesterificação em metanol permita uma melhor separação do biodiesel da glicerina e seu preço seja menor do que o do etanol, a reação em etanol é mais atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que ele pode ser produzido a partir de fonte renovável. Sendo assim, as reações de transesterificação foram realizadas utilizando misturas de metanol/etanol nas seguintes proporções: 25%/75%, 30%/70%, 40%/60% e 50%/50%, respectivamente, para volume total de álcool de 40 mL. Esses testes foram realizados a fim de obter resultados satisfatórios com a menor porcentagem possível de metanol. Ademais, como não se tinha óleo de pinhão manso suficiente para realizar os testes citados acima, foi utilizado óleo de soja refinado comercial para a realização dos experimentos.

Todas as reações de transesterificação para a obtenção do biodiesel foram realizadas na razão molar de 1:6 (óleo - álcool), adicionando-se 1,5g de KOH na mistura de metanol/etanol, agitando-o manualmente com o auxílio de um bastão de vidro, até a diluição total do catalisador.

Nos estudos realizados, verificou-se que a mistura metanol/etanol que permitia a melhor separação das fases biodiesel/glicerina com a menor quantidade de metanol era a que tinha a seguinte relação percentual 30%/70% (**Figura 9**).



Figura 8. Separação das fases biodiesel/glicerina

Posteriormente, foram feitos alguns estudos com óleos de pinhão manso extraído por prensa hidráulica usando diferentes proporções de metanol/etanol (30/70, 40/60 e 50/50% em metanol/etanol, respectivamente), sem nenhum tratamento prévio desses óleos. Nesses estudos, verificou-se que uma melhor separação da mistura biodiesel/glicerina, após reação de transesterificação, era obtida usando proporções de 50/50% em metanol/etanol. O rendimento médio obtido para a mistura de 40/60% e 50/50% em metanol/etanol foram de 80,0 e 88,7% de biodiesel, respectivamente. Foi determinado também o rendimento para reações de transesterificação usando apenas metanol. Nesse caso, o rendimento médio obtido foi de 78,7%. Os rendimentos médios foram determinadas para as análises em triplicada. As reações de transesterificação foram realizadas utilizando-se 50 mL de óleo de pinhão manso para 10 mL de metanol, 10 mL de etanol e 0,75 g de KOH.

O biodiesel obtido foi submetido a determinação de alguns parâmetros de qualidade, como o índice de acidez e o índice de saponificação. Os índices de acidez para as misturas de 40/60% e 50/50% metanol/etanol foram de 1,06 e 0,74 e para 100% metanol foi de 0,60. Os índices de saponificação para as misturas foram de 64 e 55, respectivamente, e de 67,9 para a rota 100% metanol. Assim sendo, o trabalho contribuiu com dados de grande valia para estudos sobre a produção de biodiesel utilizando a mistura metanol/etanol.

6. CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados até então, verifica-se que a produção de biodiesel usando como álcool apenas o metanol é possível. Contudo o mesmo não se observa quando o álcool utilizado é o etanol. O primeiro, embora mais barato e permita uma melhor separação das fases biodiesel/glicerina, é tóxico. O segundo, mesmo sendo mais caro e não permita uma boa separação das fases biodiesel/glicerina, quando combinado com o primeiro, se torna uma boa opção para produção de biodiesel, pois é menos tóxico e é obtido de fontes renováveis. Em

relação as parâmetros de qualidade do biodiesel obtida, embora um pouco fora das especificações da ANP, eles estão sendo otimizados.

7. DIFICULDADES TÉCNICAS PARA REALIZAÇÃO DE ALGUMAS ANÁLISES / JUSTIFICATIVA

Embora tenha sido proposta no cronograma de atividades a realização, além das análises do índice de acidez e índice de saponificação, as análises do índice de iodo e de alguns metais (sódio e potássio, por exemplo), essas duas últimas não foram possíveis até o momento. Para a determinação do índice de acidez se faz necessário a aquisição de alguns reagentes que são controlados pelo Ministério do Exército, cuja autorização está sendo providenciada para finalização da compra desses reagentes. Para a segunda, determinação de metais, contava-se com a aquisição de um espectrofotômetro de absorção atômica pelo projeto aprovado pelo MCT, contudo ainda não foi feita a compra do equipamento. Para contornar esse inconveniente as amostras de biodiesel estão sendo submetidas para análises em grupos parceiros na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), coordenado pelo Prof. Dr. Antonio Gouveia, e o Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria (coordenado pelo Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo).

8. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Nº	Descrição	2010					2011						
		Ag o	Se t	Ou t	No v	De z	Ja n	Fe v	Ma r	Ab r	Ma i	Ju n	Ju l
1	Revisão bibliográfica sobre o pinhão manso para produção de biodiesel.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
2	Coleta, separação das amêndoas dos frutos.		X	X	X	X	X	X	X				
3	Secagem e trituração das amêndoas			X	X	X	X	X	X				
4	Obtenção dos óleos brutos de pinhão manso			X	X	X	X	X	X				
5	Obtenção do biodiesel			X	X	X	X	X	X				
6	Elaboração do Relatório Parcial					X	X						
7	Caracterização dos óleos brutos e do biodiesel						X	X	X	X	X		
8	Elaboração do Relatório Final										X	X	X
9	Preparação do Resumo e Apresentação Final no Congresso de Iniciação Científica.											X	X

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTEN WMJ, VERCHOT L, FRANKEN YJ, MATHIJS E, SINGH VP, AERTS R, et al. *Jatropha bio-diesel production and use*. **Biomass and Bioenergy** (2008), doi:10.1016/j.biombioe.2008.03.003

ACKOM, E. K., ERTEL, J. An alternative energy approach to combating desertification and promotion of sustainable development in drought regions. In: FORUM DER FORSCHUNG, 18, 2005, Eigenverlag. **Anais...**Eigenverlag: BTU Cottbus, 2005, p. 74-78.

AKINTAYO, E. T. Characteristics and composition of Parkiabiglobbosa and Jatropha curcas oils and cakes, **Bioresource Technology**, 92, 307-310, 2004.

ANP Decreto nº 5.448 de 20.5.2005,
http://www.biodieselbrasil.com.br/legislacao/Decreto_5.448_20mai2005.pdf,
acessado em 22/04/2010.

ANP Resolução nº7 de 19.3.2008,
http://www.ellopuma.com.br/pdf/resolucao_anp_n7_de_19.3.2008_dou20.3.2008.pdf
, acessado em 22/04/2010.

ARRUDA, F. P., BELTRÃO, N. E. M., ANDRADE, A. P., PEREIRA, W. E., SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino, **Revista de oleaginosas e fibrosas**, 8, 789-799, 2004.

AUGUSTUS, G. D. P. S., JAYABALAN, M., SEILER, G. J. Evaluation and bioinduction of energy components of *Jatropha curcas*. **Biomass&Bioenergy**, 23, 161-164, 2002.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Artmed Editora S. A., 2º ed., São Paulo., cap. 4, p. 195-211, 2002.

BASHA, S. D., FRANCIS, G., MAKKAR, H.P.S., BECKER, K., SUJATHA, M. A comparative study of biochemical traits and molecular markers for assessment of genetic relationships between *Jatropha curcas* L. germplasm from different countries **E Plant Science**, n. 176 p. 812-823.2009.

BERMANN, C; et. al. "As Novas Energias no Brasil Dilemas da Inclusão Social e Programas de Governo", FASE, Rio de Janeiro, 2007.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy combustion science**, v. 30, p. 220-229, 2005.

DORIAN, J. P.; FRANSSSEN, H. T; SIMBECK, D. R.; Global challenges in energy. **Energy Policy**, v. 34, p. 1984-1991, 2006.

DURÃES, F.O.M. **Programa de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Pinhão Manso (Programa de PD&I – Pinhão Manso)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA EM PINHÃO MANSO, 1., 2009, Brasília, DF. **Palestra...** Brasília, DF: EmbrapaAgroenergia, 2009. 1 CD-ROM.

EDLUND, M., VISSER, H. HEITLAND, P. Analysis of biodiesel by argon–oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **J. Anal. At.Spectrom.**, 17, 232, 2002.

ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., RODRÍGUEZ, J. J., TEJEDOR, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynaracardunculus* L. Oils with Ethanol, **Energy Fuels**, 16, 443-450, 2002.

EPAMIG. **Coletânea Sobre Pinhão Manso na EPAMIG**. Belo Horizonte, 2003. Disponível em: <<http://www.epamig.br>> Acesso em 17 de julho de 2009.

FOIDL N, FOIDL G, SANCHEZ M, MITTELBAACH M, HACKEL S. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, v.58, p.77–82, 1996.

FRIGO SATO, M.; BUENO, O. C.; ESPERANCINI, M. S. T.; FRIGO, E. P.; KLAR, A.E. ANÁLISE ENERGÉTICA DO PRIMEIRO ANO DE CULTIVO DO PINHAO-MANSO EM SISTEMA IRRIGADO POR GOTEJAMENTO. **Irriga**, Botucatu, SP, v.13, n.2, p.261-271, abril./junho. 2008.

FUKUDA, H., KONDO, A. NODA, H. J. Biosci. **Bioeng.**, 92, 405-416, 2001.

GALVÃO, L. P. F. C; Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel da mamona. Programa de Pós Graduação em Química. Natal. 2007.

GERIS, R., SANTOS, N. A. C., AMARAL, B. A., MAIA, I. S., CASTRO, V. D., CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica, **Química Nova**, 30 (5), 1369-1373, 2007.

HAAS, W., MITTELBAACH, M. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L., **Industrial Crops and Products**, 12, 111-118, 2000.

HELLER, J. **Physic nut. *Jatropha curcas* L.: promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops**. 1 ed. Roma: IPGRI, 1996, 66 p.

JONGSCHAAP, R.E.E.; CORRÉ, W.J.; BINDRABAN, P.S.; BRANDENBURG, W.A. Claims and facts on *Jatropha curcas* L. Wageningen, The Netherlands: Plant Research International B.V; 2007. Disponível em: <http://www.fact-fuels.org/media_en/Claims_and_Facts_on_Jatropha_WUR?session=isgsklbna58j7grfst888n5r7S>. Acessado em 12 de junho de 2009.

MARTINS, E. R. F., CRUZ, N. D. Pesquisas em desenvolvimento com pinhão paraguaio no Instituto Agrônomo. **O Agrônomo**, Campinas, v. 37, n. 2, p. 109-113, 1985.

MCT. Ministério de Ciência e Tecnologia. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel**. Disponível em < <http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 11 jul. 2006a.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

NATIONAL BIODIESEL BOARD; In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**. Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, Brasil: 19 a 22 de julho, p. 42, 1998.

OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise, **Biomass and Bioenergy**, 19, 1-15, 2000.

OTERA, J. Chem. **Rev.**, 93, 1449-1470, 1993.

PINTO, A. C., GUARIEIRO, L., REZENDE, M., RIBEIRO, N., TORRES, E., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P., de Andrade, J. B. **Biodiesel**: An Overview, J. Braz. Chem. Soc., 16, 1313, 2005.

PRAMANIK, K. Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine, **Renewable Energy**, 28, 239–248, 2003.

RAMADHAS, A. S., JAYARAJ, S., MURALEEDHARAN, C. *Renewable Energy*, 29, 727, 2004.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revistabiocientífica&desenvolvimento**. São Paulo, v. 31, 2003.

RANGANATHAN, S. V., NARASIMHAN, S. L., MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel, **Bioresour. Technol**, 99, 3975, 2008.

RASHID, U., ANWAR, F., MOSER, B. R. KNOTHE, G. Moringaoleifera oil: A possible source of biodiesel, **Bioresource Technology**, 99, 8175–8179, 2008.

SATURNINO, H. M. et al. Cultura do pinhão-mansão (*Jatropha curcas*L.). **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.

SATURNINO, H. M. et al. **Implantação de unidades de validação de tecnologia pinhão-mansão**. Nova Porteirinha, 2006. 5 p. Projeto de Pesquisa, Centro Tecnológico do Norte de Minas Gerais, Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, Nova Porteirinha, 2006.

SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, 30, 2068-2071, 2007.

TOMINAGA, N.; KAKIDA, J.; YASUDA, E.K. **Cultivo de pinhão-mansão para produção de biodiesel**. Viçosa: CPT, 2007, 220p.

WIHERSAARI, M. Greenhouse gas emissions from final harvest fuel chip production in Finland. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p. 435-443, 2005.