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

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

Bolsista: Rafaela Fernanda Batista, CNPq

ITACOATIARA
2012

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

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0128/2011

OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

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

ITACOATIARA
2012

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 busca pela inserção do biodiesel na matriz energética tem sido um dos objetivos 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 CO_2 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 geográfica, de modo que a produção de biodiesel cumpra 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, *Jatropha Curcas L.*, é uma espécie nativa da América tropical, resistente a pragas e doenças, sendo adaptável às condições do meio (edafoclimáticas) muito variáveis. 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 otimização e validação da qualidade do biodiesel produzido a partir desta matéria prima. Os estudos para otimização do rendimento e da qualidade do biodiesel foram feitos utilizando planejamento fatorial. A melhor combinação de fatores que apresentou maior rendimento e índice de acidez dentro das especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) foi 50%/50% MeOH/EtOH, 1,0 % KOH e 1 h de reação, com rendimento de 92,48 % e índice de acidez de 0,4 mg KOH/g.

Palavras-Chave: Biodiesel, Pinhão Manso, Otimização.

ABSTRACT

The search for the insertion of biodiesel in the energy matrix has been the aim of many countries and trading blocs. This interest is based on a tripod: (1) environmental (improvement of climate conditions by reduction of CO_2 emissions and its use by raw materials), (2) social (rural development associated with the production of raw materials) and (3) energy (independence of suppliers, consumers producing their own energy). In Brazil, several studies have been made with different oilseeds for biodiesel production. In these studies were evaluated the bioenergy potentiality of each geographic region, so that the production of biodiesel fulfill one of their social functions that is generating jobs and income in rural areas. In Amazonas State an oilseed with potential for biodiesel production is *Jatropha Curcas L.* which is a native from tropical America. It is resistant to pests and diseases and is adaptable to widely variable soil and climate conditions. In this context, according to favorable characteristics and the natural availability of *Jatropha Curcas L.* in the Amazon region, especially in properties near to Itacoatiara city, were proposed studies for optimization and validation of the quality of the fuel. In order to optimize the yield and quality of biodiesel a factorial design was carried out. The best combination of factors that showed higher yield and acidity within ANP (*Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*) specification were: 50% / 50% MeOH / EtOH, 1.0% KOH and 1 h reaction time.

Keywords: Biodiesel, Jatropha curcas L., Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Biodiesel etílico de pinhão manso. 18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento do óleo de pinhão manso. 17

Tabela 2. Resumo da análise de variância para a variável índice de acidez e rendimento de biodiesel..... 19

Tabela 3. Planejamento fatorial 2^3. Agrupamento Scott-Knott para testar as médias dos tratamentos. 20

Tabela 4. Produção do Biodiesel metílico de Jatropha curcas L. 20

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico metílico. 21

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 10
3. MATERIAL E MÉTODOS 13
3.1. COLETA DOS FRUTOS DE PINHÃO MANSO 13
3.2. PREPARAÇÃO DAS SEMENTES PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO 13
3.3. OBTENÇÃO E TRATAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO 13
3.4. PRODUÇÃO DO BIODIESEL 14
3.5. ANÁLISES DO ÓLEO E DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO 14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 16
5. CONCLUÇÕES 22
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 22

1. INTRODUÇÃO

Embora no final do século XIX, Ruldolf 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 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 parecidos com os hidrocarbonetos que formam o óleo diesel [OTERA, 1993; FUKUDA *et al*., 2001].

O biodiesel é um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos a partir de óleos vegetais ou residuais. No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido é obtida a partir de óleo vegetal (soja, mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim, dentre outras) e apenas cerca de 15% do biodiesel produzido no país é proveniente de óleos residuais (óleos usados na fritura de alimentos, ácidos graxos resultantes do refino dos óleos vegetais, gorduras animais obtidas nos abatedouros e óleos presentes nos esgotos sanitários) [CABRAL *et al*., 2008].

Nesse sentido, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB, lançado oficialmente em 6 de dezembro de 2004 apresenta como uma de suas metas a adição de biodiesel ao diesel comum. Nos anos de 2006 e 2007, a adição foi voluntária e de apenas 2% [Resolução ANP N°42 de Novembro de 2004]. Em 2008, a adição de 3% de biodiesel no diesel passou a ser obrigatória. A partir de 2009, a adição passou para 4% [Resolução ANP N°07 de Março de 2008] e em 2010 de 5% [Resolução ANP N°04 de Fevereiro de 2010]. Para 2011, a ANP estabeleceu a especificação de óleo diesel B6 a B20 para uso experimental, nos termos da regulamentação vigente [Resolução ANP N°02 de Janeiro de 2011].

Assim, 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 CO_2 pela matéria-prima); (2) social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima) e (3) energético (independência de fornecedores e 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 rústica, 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 [ARIF e AHMED, 2009; 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 otimizar alguns fatores de controle da produção de biodiesel obtido do óleo de pinhão manso, além de avaliar alguns parâmetros de qualidade do biodiesel produzido.

2. 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, alternativas produtivas vêm 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, 2010].

A presença de fontes renováveis na matriz energética brasileira é bastante significativa, principalmente a hidroeletricidade e a biomassa, onde essa última representa a principal alternativa de substituição frente ao petróleo [BAIRD, 2010]. 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].

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 bicombustíveis, a exemplo da mamona, girassol, dendê, pinhão manso, algodão, soja, amendoim, entre outras espécies da flora nacional.

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 [ARIF e AHMED, 2009; 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 Achten *et 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 [Jongschaap *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; 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].

O óleo do pinhão manso está sendo hoje, o grande motivo para que haja investimentos em cultivos da planta. A EPAMIG (2003) aborda uma característica importante 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 CO_2, não emite gases de efeito estufa e contém enxofre em valores inexpressivos, sendo, portanto, uma alternativa que atende aos fatores ambientais.

Além disso, 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, por outro lado, 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 (metílico ou etílico) 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]. Além do glicerol, a cadeia produtiva do biodiesel proveniente de óleo vegetal refinado gera uma série de outros co-produtos (torta, farelo, etc.) que podem se constituir em outras fontes de renda para os produtores (SANT'ANNA, 2003).

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. O processo geral é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários. Para uma transesterificação estequiometricamente 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].

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, agitação da mistura, temperatura, pureza dos reagentes, quantidade de ácidos graxos livres e pelo tempo de duração da reação [SCHUCHARDT *et al.*, 1998].

Segundo Ferrari *et al*. (2005), com relação ao agente transesterificante (álcool), o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, mas metanol e etanol são os mais freqüentemente empregados. Metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) [MA & HANNA, 1999]. Além disso, permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol [SCHUCHARDT *et al.*, 1998]. 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 levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácidos ou bases, utilizando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. A transesterificação por catálise básica é rápida e de elevadas conversões. Além disso, catalisadores alcalinos são menos corrosivos do que os ácidos [PINTO *et al.*, 2005]. Segundo Freddman e colaboradores (1986), a maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH, onde foram observados maior rendimento e seletividade, além de apresentarem um baixo preço no mercado.

O biodiesel constitui na atualidade uma das mais importantes alternativas para os combustíveis derivados do petróleo. Contudo, assim como ocorre com os produtos derivados do petróleo, a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), através da Resolução nº 7 de 19/03/2008, estabelece alguns parâmetros de qualidade para sua comercialização a fim de preservar a saúde humana, o meio ambiente e a mecânica do veículo [GALVÃO, 2007].

Nesta perspectiva, o biodiesel deve atender às especificações técnicas como sendo um produto único, sem necessidade da definição do óleo vegetal ou do álcool a serem usados na produção, garantindo apenas a sua adequação ao uso em motores do ciclo Diesel. Para tanto, pode-se utilizar como base a especificação do óleo diesel, eliminando as características não aplicáveis e incluindo as particularidades do biodiesel [MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2006]. Assim, foi realizada uma otimização nas variáveis de controle da produção do biodiesel usando análise de fatores e validação de sua qualidade utilizando a análise de variância (do inglês: Analysis Of Variance ANOVA) [MILLER et al., 2005].

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. COLETA DOS FRUTOS DE PINHÃO MANSO

Os frutos de pinhão manso foram coletados no plantio localizado na rodovia AM-010, no quilômetro três sentido ITA-MAO, no município de Itacoatiara. Esta foi realizada manualmente quando os frutos se encontravam no estágio de maturação marrom-amarelo e marrom.

3.2. 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 de 2011 a junho de 2012. Inicialmente os frutos foram debulhados, em seguida as sementes foram colocadas na estufa a 100°C por 12 horas. Após a secagem, as sementes foram descascadas com o auxílio do almofariz e pistilo com o objetivo de separar o tegumento do albúmen. Para aumentar a superfície de contato com o solvente, foi utilizado um multiprocessador para triturar as amêndoas.

3.3. OBTENÇÃO E TRATAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

A extração do óleo de pinhão manso foi realizada no próprio laboratório de pesquisa usando um sistema de extração de Soxhlet e uma amostra de 100g previamente seca e triturada, por 6h, utilizando éter de petróleo como solvente. Posteriormente, realizou-se uma destilação simples para separar o óleo do solvente.

Em seguida, o óleo foi transferido para o dessecador para resfriamento e depois pesado para determinar o percentual de óleo nas amêndoas.

O óleo obtido das extrações passou por um tratamento, denominado degomagem. Esta foi efetuada adicionando-se 3 mL de água destilada a 45°C e 1 mL de H_3PO_4 em 100 mL de óleo bruto aquecido a 80°C. A mistura foi deixada sob agitação por 30 min e, após o resfriamento, foi feita a centrifugação por 20 min a 2000 rpm. Em seguida, adicionou-se Na_2SO_4 e deixou em repouso por 15 horas para a secagem, após esse período o óleo foi filtrado a vácuo e levado à estufa por 30 min e depois armazenado em frascos de vidro âmbar a temperatura ambiente.

3.4. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O óleo degomado foi submetido ao processo de transesterificação, que consiste na reação de uma gordura ou óleo com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol. No primeiro ano do projeto as variáveis de controle para obtenção do biodiesel (quantidade álcool e catalisador e tempo de reação) foram testadas separadamente, agora elas foram avaliadas concomitantemente em um ensaio fatorial. Para tal, foram utilizados dois tipos de álcool (somente metanol, somente etanol e as misturas 30% metanol e 70% etanol, 50% metanol e 50% etanol), duas quantidades de hidróxido de potássio (1% e 1,5%) como catalisador e dois tempos de reação (uma e duas horas). Posteriormente, foi utilizado o agrupamento Scott-Knott para testar as médias dos tratamentos supracitados e análise de variância para as variáveis: rendimento e acidez.

Para separar o biodiesel da glicerina, após a agitação constante, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 24h. Terminada a separação, a fase inferior foi removida. Esta contém além da glicerina (coproduto da reação de transesterificação), álcool e o hidróxido de potássio que não reagiram.

A fase superior foi preservada para a realização da lavagem do biodiesel produzido. Esta etapa foi realizada com a adição de água destilada à 60ºC por meio de lavagens consecutivas com 10 minutos de repouso para cada uma, até a água atingir pH neutro (≅7,0). Posteriormente, o biodiesel foi submetido à temperatura de 105º C, por 4 h, para eliminar os traços de umidade e de álcool, obtendo assim um biodiesel puro. Após a secagem, foram analisados os rendimentos e as propriedades físico-químicas do biodiesel.

3.5. ANÁLISES DO ÓLEO E DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

3.5.1. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez do óleo bruto de pinhão manso extraído por solvente e o biodiesel foi realizado de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, na qual, cerca de 2 g do óleo foram diluídos em 25 mL de uma

solução diluente contendo éter de petróleo e álcool etílico absoluto na proporção 2:1. A solução lipídica foi titulada com KOH a 0,1M, utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína 1% como indicador. Através do volume gasto de hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez (IA) foi calculado pela equação 1:

$$I_A = \frac{(V_a - V_b) \cdot C_t \cdot f \cdot 56{,}1}{m_a} \qquad (1)$$

onde V_a é o volume em mL de KOH gasto para titular a amostra; V_b é o volume de KOH gasto para titular a solução do branco (mL); C_t é a concentração de KOH da solução preparada e f é o fator de correção da concentração de KOH; m_a é a massa da amostra em gramas e 56,1 é a massa molar do KOH.

3.5.2. Índice de saponificação

Para a determinação do índice de saponificação 5g de amostra e 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4,0% foram adicionados em um becker de 250 mL. A mistura foi aquecida sob refluxo por uma hora, até a completa saponificação da amostra. Em seguida, a solução foi resfriada e titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,5 M, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína a 1% como indicador, até o desaparecimento total da coloração rosa [INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985]. O índice de saponificação (IS) foi determinado de acordo com a equação 2:

$$I_S = \frac{(V_b - V_a) \cdot C_t \cdot f \cdot 56{,}1}{m_a} \qquad (2)$$

onde *Vb* é o volume de HCL (mL) gasto para titular a solução do branco; *Va* é o volume de HCL gasto para titular a amostra (mL); C_t é a concentração de HCl da solução preparada e f é o fator de correção da concentração de HCl; m_a é a massa da amostra em gramas e 56,1 é a massa molar do KOH.

3.5.3. Índice de iodo pelo método de Wijs

Na determinação do índice de iodo 0,25 g de amostra, 10 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de Wijs foram adicionados em um Erlenmeyer de 500 mL. A mistura foi tampada e agitada cuidadosamente até a completa homogeneização. Em seguida, esta foi deixada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos. Após esse período, adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. A amostra foi titulada com solução padronizada de tiossulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela, interrompeu-se a titulação e adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido 1% gerando uma cor azul intensa. Reiniciou-se a titulação até que a solução se tornasse incolor [INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985]. O índice de iodo (I_{iodo}) foi determinado de acordo com a equação 3:

$$I_{iodo} = \frac{[(V_b - V_a) \cdot C_t \cdot f \cdot 126{,}9].\ 0{,}001}{m_a}.100 \qquad (3)$$

onde V_b é o volume de $Na_2S_2O_3$ (mL) gasto para titular a solução do branco; V_a é o volume de $Na_2S_2O_3$ gasto para titular a amostra (mL); C_t é a concentração de $Na_2S_2O_3$ da solução preparada e f é o fator de correção da concentração de $Na_2S_2O_3$; m_a é a massa da amostra em gramas e 126,9 é a massa molar do iodo.

Sob as mesmas condições, os procedimentos descritos foram feitos para as amostras em branco. Além disso, as análises supracitadas foram realizadas em triplicata.

3.5.4. Determinação de metais

A presença de metais em biodiesel pode causar vários problemas mecânicos em veículos, tais como a corrosão das peças de motor e a desativação de catalisadores, o que consequentemente contribui para danos ambientais. Os metais podem ser incorporados ao biodiesel durante sua produção, armazenamento e transporte. Um dos mais comuns processos empregado para produção de biodiesel é a transesterificação catalítica, com o uso de hidróxido de sódio ou potássio como catalisadores. Este processo pode introduzir uma quantidade considerável de Na ou K na composição final do biodiesel (BARROS et al., 2012; Apud TAGLIABUE et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2009 e AMBROSIN et al., 2009).

O método recomendado pelo ANP para determinação de sódio e potássio em biodiesel são as normas europeias EN 14108 e EN 14109, respectivamente. Essas Normas utilizam a Espectrometria de Absorção Atômica para determinar os referidos metais. Entretanto, nesse trabalho foi utilizada a Fotometria de Chama pela disponibilidade desse equipamento no Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia e no Grupo de Pesquisa parceiro. Devido à viscosidade do biodiesel e a forma como esses metais estão ligados aos constituintes orgânicos desse combustível, o biodiesel analisado foi submetido a uma transformação por microemusão para tornar o ambiente em que os metais se encontram nas amostras similar ao dos analitos nas soluções padrão utilizadas para construir a curva analítica. A microemusão foi obtida pela reação da mistura de 5 mL do biodiesel com 1,5 mL de água por álcool butílico normal (1-Butanol).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de extração do óleo por solvente observou-se um rendimento médio de 60,8% (**Tabela 1**). Basha e colaboradores (2009) em seu estudo obtiveram um rendimento médio de 57,1 % de óleo, sendo o mínimo de 45,4 % e máximo de

64,5 %, referentes a 72 acessos de pinhão manso. Dessa forma, os resultados encontrados corroboram com os dados da literatura.

Tabela 1. Rendimento do óleo de pinhão manso

Rendimento do óleo de Jatropha curcas L. extraído com solvente	
Amostras	%
1	62,5
2	56,5
3	61,8
4	62,5
Mínimo	56,5
Máximo	62,5
Média	60,8

O óleo bruto de pinhão manso extraído por solvente foi estocado por aproximadamente cinco meses. Após esse período, realizou-se a análise do óleo obtendo uma acidez de 10,25 mg KOH/g, consideravelmente alta se comparado com o óleo extraído por prensagem (estocado a mais de um ano), o qual apresentou índice de acidez de 2,15 mg KOH/g.

Em estudos sobre a estabilidade oxidativa Bouaid *et al*. (2009) concluíram que a acidez do óleo vegetal aumenta a medida que este oxida. Ribeiro *et al*. (2010) também observaram em suas pesquisas que o óleo de pinhão manso sofre modificações físico-químicas durante o armazenamento.

Diante destes resultados, optou-se por realizar o índice de acidez e manipular (degomar) o óleo de pinhão manso para a produção do biodiesel tão logo este fosse extraído, evitando longo tempo de armazenamento para que não ocorresse a oxidação do óleo.

Nesse sentido, o resultado das análises para o índice de acidez revelou uma acidez de 1,9 mg KOH/g do óleo bruto. Ao contrário do que foi observado por Garcia (2006), Berchmans & Hirata (2008), Lertsathapornsuk *et al.* (2008), Lu *et al.* (2009) e Parthiban *et al*. (2011), o óleo de pinhão apresentou uma acidez baixa e está de acordo com os limites de qualidade estabelecidos para o uso como matéria-prima na produção de biodiesel pela reação de transesterificação alcalina, que de acordo com Zagonel (2000), não deve ultrapassar 2 mg KOH/g.

O índice de acidez de um óleo vegetal é um importante indicador de sua qualidade e está diretamente ligado às formas de armazenamento, condições de extração e manuseio [MORETTO & FETT, 1998]. Segundo Crabbe *et al.* (2001), elevados índices de acidez em óleos ocasionam a formação de sabão e dificultam a separação dos produtos finais da reação de transesterificação, resultando em baixo rendimento final do processo.

Em relação ao processo de pré-tratamento do óleo, foram eliminados os fosfatídeos (substâncias ricas em fósforo) através da degomagem, melhorando a qualidade da matéria prima. De acordo Erickson (1995), a presença dessas substâncias pode interferir nas etapas posteriores de processamento e/ou a qualidade do biodiesel produzido, uma vez que o padrão internacional para a quantidade de fósforo no combustível é muito exigente devido a identificações recentes de "incrustações de fosfatos nas paredes internas dos catalisadores empregados para o controle das emissões do diesel" [RAMOS, 2006].

Nesta perspectiva, procurou-se produzir o biodiesel etílico a partir do óleo degomado de pinhão manso usando duas quantidades de catalisador (1% e 1,5% de KOH) e dois tempos de reação (uma e duas horas). Contudo, não foi possível visualizar as fases contendo o biodiesel e a glicerina (**Figura 1**), corroborando com informações descritas na literatura.

Figura 1. Biodiesel etílico do óleo de pinhão manso.

Kuked *et al*. (2002) constataram a dificuldade de separar as fases na reação de transesterificação do óleo de soja degomado com rota etílica. Por outro lado, alguns trabalhos da literatura dizem ser possível a separação do biodiesel da glicerina em reações de transesterificação em etanol. Araújo *et al.* (2007), ao avaliarem o biodiesel de pinhão manso, concluíram que o biodiesel metílico e etílico preparado a partir do óleo degomado com água e com H_3PO_4, apresentaram maiores rendimentos e taxas de conversão quando preparados a partir do óleo degomado com H_3PO_4, sendo que dentre estes, o apresentou melhor resultado foi o biodiesel metílico.

Santos (2011) em sua pesquisa, encontrou alguns problemas no processo de transterificação etílica do óleo bruto de pinhão manso, como a dificuldade na separação do glicerol da fase éster e formação de emulsões durante o processo de purificação. Para solucionar estes problemas, os processos de degomagem e neutralização foram utilizados como tratamento preliminar do óleo de pinhão manso a ser transesterificado por via etílica. Contudo, mesmo utilizando o óleo de pinhão manso degomado e neutralizado, no presente trabalho, não houve separação do glicerol do biodiesel.

Diante desses resultados, procurou-se produzir o biodiesel a partir do óleo degomado de pinhão manso utilizando misturas etanol/metanol. Este foi produzido

através de uma análise de fatores. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas as variáveis de controle na obtenção do biodiesel.

Tabela 2. Resumo da análise de variância para a variável índice de acidez (mg KOH/g) e rendimento de biodiesel (%).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Quadrado Médio		Valor de F calculado	
		Índice de Acidez	Rendimento de biodiesel	Índice de Acidez	Rendimento de biodiesel
Tratamento	7	0,596	182,493	24,262*	9,977*
Resíduo	16	0,024	18,289		
Total	23				
Média Geral		0,468	85,324		
Coeficiente de variação (%)		33,460	5,012		

*(P<0,05)

Conforme a **Tabela 2** verificou-se diferença significativa (P<0,05) entre os tratamentos para as variáveis índice de acidez e rendimento de biodiesel. Portanto, espera-se pelo menos uma diferença entre as proporções de alcoóis (30%/70% e 50%/50%) x concentração do catalisador (1% e 1,5%) x tempo de reação (1 h e 2 h), para ambas as variáveis.

Tabela 3. Planejamento fatorial 2^3. Agrupamento Scott-Knott para testar as médias dos tratamentos# para as variáveis índice de acidez (mg KOH/g) e rendimento de biodiesel (%). Fatores testados: álcool (- = 30%/70% e + = 50%/50% MeOH), catalisador (- = 1,0 % e + = 1,5 % KOH) e tempo de reação (- = 1 h e + = 2 h).

Fatores			Média da variável	
Álcool (mistura MeOH/EtOH) (%)	Catalizador KOH (g)	Tempo (h)	Índice de acidez	Rendimento de biodiesel
-	-	-	1,51 a	84,69 a
+	-	-	0,40 b	92,48 a
-	+	-	0,24 c	81,46 a
+	+	-	0,48 b	90,02 a
-	-	+	0,56 b	68,51 b
+	-	+	0,16 c	92,28 a
-	+	+	0,24 c	85,36 a
+	+	+	0,16 c	87,80 a

Médias seguidas por uma mesma letra minúscula não diferem estatisticamente (P>0,05).

O teste de Scott-Knott demonstrou que apenas a combinação (-, - , +) diferiu significativamente (P<0,05) das demais para a variável rendimento de biodiesel. Enquanto que para a variável índice de acidez apenas a combinação (- , - , -) diferiu das demais (**Tabela 3**).

Diante destes resultados considerou-se a combinação (+, - , -) como a de melhor condição reacional para a obtenção do biodiesel etílico-metílico por apresentar bom rendimento e índice de acidez de acordo com os parâmetros estabelecidos pela ANP (0,5 mg KOH/g), quando comparadas com as misturas MeOH/EtOH (30%/70%).

Observou-se também que o rendimento em massa do biodiesel puro diminui com o aumento da proporção de etanol na mistura (**Tabela 3**). Isso pode ser explicado pela perda de biodiesel no processo de lavagem, devido a menor taxa de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres.

Como a maioria dos trabalhos descritos na literatura utiliza o metanol na reação de transesterificação, realizou-se a produção do biodiesel metílico de pinhão manso, a fim de verificar a viabilidade da produção do mesmo utilizando a mistura etanol/metanol. Os resultados revelaram que o biodiesel metílico (**Tabela 4**) apresentou valores semelhantes ao encontrado na combinação (+ , - , -), **Tabela 3**.

Tabela 4. Planejamento Fatorial 2^2 utilizado para obtenção do biodiesel metílico, bem como os rendimentos e os índices de acidez. Catalisador (- = 1% e + = 1,5%) e Tempo (- = 1 h e + = 2 h).

ENSAIO	KOH	TEMPO	REND. (%)	I.A.
1	-	-	94,32 ± 1,71	0,16 ± 0,11
3	+	-	93,33 ± 2,21	0,00 ± 0,00
2	-	+	95,19 ± 0,65	0,16 ± 0,14
4	+	+	90,16 ± 3,66	0,00 ± 0,00

Ademais, o teor de KOH foi a variável de maior influência no rendimento, seguido do tempo de reação. De acordo com os resultados obtidos por ENCINAR *et al.* (2005), o aumento na concentração inicial de KOH de 0,5 % para 1,0 % ocasiona um aumento na conversão reacional, porém concentrações maiores que 1,0 % de KOH favorecem a formação de emulsões e dificultam o processo de separação dos ésteres diminuindo o rendimento reacional. O mesmo comportamento foi relatado por RAMADHAS *et al.* (2005), MEHER *et al.* (2006), LEUNG & GUO (2006), PHAN & PHAN (2008) e BERCHMANS & HIRATA (2008) com a utilização de diferentes matérias-primas.

Silva (2010) ao avaliar parâmetros para a produção de ésteres etílicos, como tempo de reação, velocidade de agitação, temperatura e catalisador observou que essas variáveis podem influenciar diretamente não somente no rendimento, mas nas características físico-químicas como um todo do biodiesel formado.

Os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas do biodiesel etílico-metílico de pinhão manso estão apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico-metílico (50%/50% MeOH/EtOH, 1 % KOH e 1 h de reação) de pinhão manso.

Propriedades	Biodiesel etílico - metílico de pinhão manso	Brasil ANP 07/2008	EU EM 14214
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,40 ± 0,06	≤ 0,5	≤ 0,5
Índice de saponificação (mg KOH/g)	179,95 ± 0,41	–	–
Índice de iodo (g I_2/100g)	103,18 ± 1,70	Anotar	≤ 120

O índice de acidez é um dos parâmetros utilizados para o controle de qualidade do biodiesel. Nesse sentido, a acidez do biodiesel produzido esta de acordo com os limites estabelecidos pela ANP (**Tabela 5**). Valores semelhantes foram reportados por Freire *et al*. (2007), Tiwari *et al*. (2007), El Diwani *et al*. (2009) e Lu et al. (2009) para o biodiesel de pinhão manso.

O índice de saponificação, para o biodiesel de pinhão-manso mostra que o mesmo possui alto teor de material saponificável, apresentando saponificação semelhante ao do óleo bruto (182 mg KOH/g), **Tabela 5**.

O valor do índice de iodo observado, **Tabela 5**, esta de acordo com Achten *et al*. (2008), que reportaram valores variando de 93 a 103 g I_2/100g. De acordo com PEREIRA (2007), quando maior o índice de iodo, maior será o número de insaturações e, com isso, o biodiesel tenderá a instabilidade oxidativa. Além disso, às insaturações tendem a formar depósitos de carbono, o que pode ser observado com valores para o índice de iodo acima de 135 (g I_2/100g), levando a produção de um biodiesel considerado inaceitável para fins carburantes.

Segundo a legislação brasileira, pela resolução ANP nº 42, não existe um limite máximo estabelecido para o índice de iodo, devendo apenas ser registrado seu valor. Por outro lado, a especificação européia, estabelecida pela norma EN 14214, estabelece um limite máximo de 120 g I_2 / 100 g amostra.

Uma vez determinada a combinação, utilizando o planejamento fatorial, que apresentou maior rendimento e índice de acidez dentro das especificações da ANP, o biodiesel obtido dessa combinação foi submetido para determinação de sódio e potássio por espectrometria de emissão em chama. Os resultados obtidos, em triplicada, para sódio foi de 1,8 mg/kg e para potássio 1,7 mg/kg. Esses resultados indicam que o biodiesel atende as exigências da ANP que é de 5 mg/kg para os dois metais juntos.

5. CONCLUÇÕES

O método de degomagem mostrou-se satisfatório para tratamento do óleo de pinhão manso a ser utilizado no preparo do biodiesel. Além disso, o tratamento (50%/50% MeOH/EtOH), 1 % de KOH e 1 h de reação), apresentou resultados satisfatórios para a produção de biodiesel. Nessas condições obteve-se um rendimento de biodiesel puro igual a 92,48 %. Com relação aos ensaios físico-químicos mostrados na **Tabela 5**, a amostra de biodiesel preparado pela rota etílica-metílica (50:50) apresentou características físico-químicas compatíveis com a Resolução 42 da Agência Nacional de Petróleo (ANP). Os resultados obtidos na determinação de sódio e potássio em biodiesel também atenderam as exigências da ANP.

6. 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 Parkia biglobbossa and Jatropha curcas oils and cakes, **Bioresource Technology**, 92, 307-310, 2004.

AMBROSIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Quím. Nova, 32 (2009), 1910-1916.

ANP Decreto n° 5.448 de 20.05.2005, http://www.biodieselbrasil.com.br/legislacao/Decreto_5.448_20mai2005.pdf, acessado em 22/04/2010.

ANP Resolução n°2 de 12.01.2011,

ANP Resolução n°4 de 02.02.2010,

ANP Resolução n°42 de 24.11.2004,

ANP Resolução n°7 de 19.03.2008, http://www.ellopuma.com.br/pdf/resolucao_anp_n7_de_19.3.2008_dou20.3.2008.pdf, acessado em 22/04/2010.

ARAÚJO, F. D. S. et al. **Caracterização do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*).** Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis - Energia de Resultados, Teresina, 2007.

ARIF, M.; AHMED, Z. **BIO·DIESEL: Jatropha Curcas (A PROMISING SOURCE)**, SATISH SERIAL PUBLISHING HOUSE, 2009.

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 bioinducion of energy components of Jatropha curcas. **Biomass & Bioenergy**, 23, 161-164, 2002.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Artmed Editora S. A., 4º ed., São Paulo, cap. 4, p. 195-211, 2010.

BARROS, A. I.; OLIVEIRA, A. P.; MAGALHÃES, M. R. L.; VILLA, R. D. V. **Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step**. Fuel, 93 (2012), 381–384.

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.

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, Issue 6, p. 1716-1721, 2008.

BOUAID, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. **Bioresource Technology**, v.100, p. 2234-2239, 2009.

CABRAL, M. P.; MURTA, A. L. S.; SILVA, M. S.; **Formação da Rede de Coleta de Óleos Residuais de Fritura para a Produção de Biodiesel**; ENCEPRO – Encontro Capixaba de Engenharia de Produção, Vitória/ES, 2008.

CRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C. N.;KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 65-71, 2001

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

DORIAN, J. P.; FRANSSEN, 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: Embrapa Agroenergia, 2009. 1 CD-ROM.

EL DIWANI, G.; ATTIA, N. K.; HAWASH, S. I. Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from *Jatropha* oil. **International Journal of Environmental Science and Technology,** v. 6, n. 2, p.219-224, 2009.

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

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRYGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5491–5499, 2005.

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

ERICKSON, D.R. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: PRACTICAL handbook of soybean processing and utilization. St. Louis: American Soybean Association / Champaign: American Oil Chemists' Society, 1995a. p.174-183.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. e SCABIO, A.; Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia; **Química Nova**, vol. 28, nº 1, São Paulo janeiro/fevereiro 2005

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

FREDDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; Transesterification Kinetics of Soybean Oil; **Journal of the American Oil Chemists` Society**; vol. 63, p. 1375-1380, 1986.

FREIRE, L. M. S.; BEZERRA, L. E.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estudo Termo-Oxidativo e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Pinhão Manso. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007, Brasília. Disponível em http://www.biodiesel.gov.br/rede_arquivos/caracterizaçãoII.htm. Acesso em: 16 Fev. 2010.

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.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006

HAAS, W., MITTELBACH, 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.

http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/janeiro/, acessado em 22/12/2011.

http://www.abdir.com.br/legislacao/legislacao_abdir_4_2_10_8.pdf, acessado em 22/12/2011.

http://www.biodieselbrasil.com.br/legislacao/Resolucao%20ANP42.pdf, acessado em 22/12/2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1985. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.

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=isgsklbna58j7grrfst888n5r7S. Acessado em 12 de junho de 2009.

KUKED, K.T; DOMINGOS, A. K; WILHELM, H.L; RAMOS, L.P; Biodiesel produzido através da reação de transesterificação etílica de óleo refinado e degomado, **TECPAR**, 2002.

LERTSATHAPORNSUK, V.; PAIRINTRAB, R.; ARYUSUKB, K.; KRISNANGKURA, K.; Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, **Fuel Processing Technology**, v89, p.1330-1336, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**. v. 97, p. 250-256, 2006.

LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering**, v. 33, p. 1091-1096, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A.; **Bioresour Technol**. 1999, *70*, 1.

MARTINS, E. R. F., CRUZ, N. D. Pesquisas em desenvolvimento com pinhão paraguaio no Instituto Agronômico. **O Agronômico**, 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 de julho de 2010

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.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**, 5th Edition, Pearson, 2005, p54

MME. Ministério de Minas e Energia..Resenha energética Brasileira. Disponível em < http:// www.mme.gov.br>. Acesso em: 27 de janeiro de 2011.

MORETTO, E.; FETT, R.. 1998. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, na indústria de alimentos**, Livraria Varela: São Paulo.

MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel:Avaliação Técnica e Econômica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, A. P.; VILLA, R. D.; ANTUNES, K. C. P.; MAGALHÃES, A.; CASTRO E SILVA, E. **Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation**. Fuel, 88 (2009), 764-766.

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.

PARTHIBAN, K. T.; SELVAN, P.; PARAMATHMA, M.; UMESH KANNA, 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 Environment**. Vol. 3(5), p. 163-167, May 2011.

PEREIRA, F. E. A. **Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera Mart***. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade de Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, p.3490-3496, 2008.

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. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v 84, p 335–340, 2005.

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

RAMOS, Luiz. **A qualidade da matéria-prima para produção de biodiesel:** Parte 2**,** 2006. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/qualidade-materia-prima-producao-biodiesel-2.htm>. Acesso em 24 mar. 2010.

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

RIBEIRO, R. A.; QUEIROZ, M. G. M. N.; ALVES, V. L.; EMILLE R. B. A.; PRATA, E. R. B. A.; BARBOSA, E. S.; SANTOS, E. M.; MOTA, B. S.N. EFEITOS DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEO DE *Jatropha curcas* (PINHÃO MANSO). **Rev. bras. ol. fibros**., Campina Grande, v.14, n.1, p.1-7, jan/abr. 2010.

SANT'ANNA, J. P.; Biodiesel Alimenta Motor da Economia; **Química e Derivados**. São Paulo, nº 414, abril de 2003.

SANTOS, S. B. **Biorrefinaria de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.): Armazenamento, Extração e produção Sustentável de biodiesel com Etanol**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Agrícula), Universidade Federal de Viçosa, 2011.

SATURNINO, H. M. et al. Cultura do pinhão-manso (*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-manso.** 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.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; **J**. **Braz. Chem. Soc**. 1998, *9*, 199.

SILVA, C. C. C. M.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hidrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 205-210, 2010

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.

TAGLIABUE, S.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; BONDIOLI, P. **Influence of metal contamination on biodiesel thermo-oxidation stability**. Riv Ital Sostanze Grasse, 82 (2006), 93-96.

TIWARI, A. K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from Jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass & Bioenergy**, v. 31, p.569-575, 2007.

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

v.1, Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, p.245-246.

VAN GERPEN, J. Fuel Process. **Technol**. 2005, 86, 1097.

VIEIRA, A. C.; BARRETO, M. L. G.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, G. F. **Degomagem de óleo de girassol para a produção de biodiesel**. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia – Minas Gerais, 2009. Acesso em: 12 de julho, 2012.

WIHERSAARI, M. Greenhouse gás emissions fron final harvest fuel chip production in Finland. **Biomass and Bionergy**, v. 28, p. 435-443, 2005.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino.** Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.