



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE  
SANTANA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
BIOTECNOLOGIA**

**MAIARA DE SOUZA NUNES ÁVILA**

**PLANTAS DO SEMIÁRIDO BAIANO PARA PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL**

Feira de Santana, BA  
2012

**MAIARA DE SOUZA NUNES ÁVILA**

**PLANTAS DO SEMIÁRIDO BAIANO PARA PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, da Universidade Estadual de Feira de Santana como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Aristóteles Góes Neto

Feira de Santana, BA  
2012

*Aos meus filhos Luana Beatriz e Thiago por encher a  
minha vida de amor e ao meu marido André pelo apoio,  
força e estímulos imprescindíveis na conclusão deste  
trabalho. Vocês são a minha razão de viver.*

## AGRADECIMENTOS

Chico Xavier disse: “Você nasceu no lar que precisava nascer, vestiu o corpo físico que merecia, ...possui os recursos financeiros coerentes com as tuas necessidades..., seu ambiente de trabalho é o que você elegeu para sua realização, teus parentes e amigos são as almas que você mesma atraiu, com tua própria afinidade...”. Então, tenho que agradecer primeiramente a Deus, pela oportunidade de evoluir ao lado de pessoas especiais.

Aos meus pais, que me cuidaram e me ajudaram a cuidar de meus filhos, me educaram e me apoiaram. A toda minha família por me aturarem e torcerem para que eu terminasse mais essa etapa.

Ao André, companheiro desta vida, por ter me dado filhos lindos e por todo apoio e dedicação, me ajudando nas coletas e compreendendo as minhas horas de estudo.

À Universidade Estadual de Feira de Santana pela oportunidade de realizar este trabalho.

À FAPESB pela concessão de bolsa de estudos.

Ao professor Aristóteles Goes Neto pela orientação e preocupação durante todo o curso.

À professora Alessandra S. Schnadelbach por acreditar no meu potencial.

À professora Angélica Maria Lucchese pela paciência e pelos ensinamentos.

À Edna Dória por toda a dedicação, paciência, cumplicidade, direcionamento e boas risadas.

Aos colegas e amigos do LaPron: Simone, Heiddy, Alexandre, Tássia, Sérly, Renata Pinto, Josi Miranda, Ícaro e Ingrid, pelos momentos que passamos juntos e pela troca de experiências.

Ao professor Luciano Paganucci, Domingos Cardoso e colegas do herbário - HUEFS pela identificação das plantas.

Um agradecimento especial ao amigo Rosalvo Júnior 'Barreiras' e família, pelo acolhimento e pela indispensável ajuda para que eu conseguisse o material necessário para a realização deste trabalho, minha eterna gratidão.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, o meu MUITÍSSIMO OBRIGADA.

"The stone age came to an end not for a lack of stones, and the oil age will end, but not for a lack." Sheik Ahmad Zaki Yamani.

## RESUMO

O biodiesel é uma alternativa em relação ao petróleo e seus derivados já que é obtido de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais e reduz a emissão de compostos poluentes presentes no diesel. A investigação de fontes alternativas de triglicerídeos para a produção de biodiesel tem sido bastante explorada. Neste sentido, sementes de 26 espécies de plantas (Leguminosae, Myrtaceae, Celastraceae, Chrysobalanaceae, Rubiaceae, Rutaceae, Sapindaceae) encontradas na região semiárida da Bahia foram coletadas e o óleo extraído para estudar quanto a sua viabilidade para uso em biodiesel. Foram selecionadas as espécies vegetais mais promissoras para a produção de biodiesel, utilizando os métodos cromatográficos CG-MS e CG-FID como ferramentas para identificar os ácidos graxos presentes nos óleos, seguido pela caracterização físico-química dos óleos das espécies consideradas mais promissoras *Syagrus coronata*, *Dilodendron bipinnatum*, a mamoinha e *Magonia pubescens*, o timbó, determinando índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxido, índice de iodo e índice de refração. Por apresentar boas características físico-químicas, o óleo de 'timbó' foi selecionado para a realização de experimento sobre as melhores condições operacionais para produzir biodiesel, visando melhorar o rendimento de ésteres (%m/m). O biodiesel de timbó foi obtido por rota metálica, utilizando relação molar álcool:óleo 8:1 e a concentração do catalisador foi de 0,5% em relação à massa de óleo. Os valores determinados para os parâmetros físico-químicos do biodiesel metálico de timbó (BMT) encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), porém o processo de transesterificação necessita de alguns ajustes para melhorar o índice de acidez, glicerina total e viscosidade cinemática.

**Palavras-chave:** Óleos. Transesterificação. *Magonia pubescens*. Ésteres. Biodiesel. Sementes.

## ABSTRACT

The biodiesel is an alternative to petrochemicals and derivatives because it is produced from renewable sources, as vegetable oils and animal fat, and reduces the level of pollutant emissions in the diesel. The investigation of alternative sources of triglycerides for biodiesel production has been extensively explored. In this work, seeds of 26 of different plant species (Leguminosae, Myrtaceae, Celastraceae, Chrysobalanaceae, Rubiaceae, Rutaceae, Sapindaceae) of the semiarid region of the State of Bahia were collected and the oil extracted for studies as alternative source for the production of biodiesel. The present work selected the most promising plant species for the production of biodiesel, using the chromatography methods CG-MS and CG-FID to identify the fatty acids in the oils, followed by the physical-chemical characterization of the oils from the most promising species: *Syagrus coronata*, *Dilodendron bipinnatum*, (mamoninha) and *Magonia pubescens* (timbó). Thus, acid index, saponification index, peroxide value, iodine index, and refractive index were determined. Because presents better physical-chemical characteristics, the oil of 'Timbó' was selected for the experiment about the best process conditions to produce "Timbó" biodiesel in order to improve methyl esters production (% m/m). "Timbó" biodiesel was produced by methanol route using alcohol/oil molar ratio 8:1, the concentration of catalyst was 0,5 wt%. The values determined for the physical-chemical parameters of the Timbó Methyl Biodiesel (BMT) are within the limits established by the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels – ANP, except for acid index, total glycerin and kinematic viscosity.

**Keywords:** Oils. Transesterification. *Magonia pubescens*. Esters. Biodiesel. Seeds.

## NOMENCLATURA/ ABREVIATURAS

UIQPA – União Internacional de Química pura e Aplicada

EMAGs – Ésteres Metálicos de Ácidos Graxos

ASTM - American Society for Testing and Materials

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

CEN – Comité Européen de Normalisation

Na – sódio

NaOH – hidróxido de sódio

MeOH – metanol

KOH – hidróxido de potássio

CG- cromatografia gasosa

MS – mass spectrometer

DIC – detector de ionização de chamas

PEFF – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

PN – Ponto de Névoa

IP – período de indução

CCD- cromatografia em camada delgada

TDSP – Transesterification Double Step Process

CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono

SO<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

CO – monóxido de carbono

COOH- grupo carboxil

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – ácido sulfúrico

HCl – ácido clorídrico

ANOVA – análise de variância

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	11
<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	13
Biodiesel no Brasil	13
Óleos vegetais	16
Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (EMAGs)	20
Propriedades e especificações do Biodiesel no Brasil	26
Espécies oleaginosas nativas da região semiárida da Bahia	32
<b>REFERÊNCIAS</b>	36
<b>CAPÍTULO 1</b>	44
1.1 INTRODUÇÃO	45
1.2 MATERIAIS E MÉTODOS	46
1.2.1 Coleta de sementes	46
1.2.2 Extração e quantificação do óleo	48
1.2.3 Transesterificação do óleo fixo	49
1.2.4 Análise dos Ésteres Metílicos de Ácido Graxos (EMAGs)	50
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
1.4 CONCLUSÕES	59
<b>REFERÊNCIAS</b>	59
<b>CAPÍTULO 2</b>	63
2.1 INTRODUÇÃO	64
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	65
2.2.1 Amostras	66
2.2.1.1 Extração do óleo	66
2.2.2. Caracterização físico-química dos óleos	66
2.2.2.1 Soluções	66
2.2.2.1.1 Solução de NaOH 0,01 mol/L	66
2.2.2.1.2 Solução de éter-álcool neutra (2:1)	67
2.2.2.1.3 Solução de HCl 0,5 mol/L	67
2.2.2.1.4 Solução de KOH a 4% m/v	68
2.2.2.1.5 Solução de amido a 1%	68
2.2.2.1.6 Solução de KI a 15%	68
2.2.2.1.7 Solução alcoólica de iodo a 25%	69
2.2.2.1.8 Solução alcoólica de cloreto de mercúrio II a 6%	69
2.2.2.1.9 Solução Hubl	69
2.2.2.1.10 Solução saturada de KI	69
2.2.2.1.11 Solução de ácido acético-clorofórmio (3:2)	69
2.2.3 Avaliação das amostras	70
2.2.3.1 Índice de acidez	70
2.2.3.2 Índice de saponificação	70
2.2.3.3 Índice de iodo	70
2.2.3.4 Índice de peróxido	71
2.2.3.5 Índice de refração	72

2.2.3.6	Índice de ésteres	72
2.2.4	Cromatografia gasosa	72
2.2.4.1	Preparação dos Ésteres Metílicos dos Ácidos Graxos (EMAGs)	72
2.2.4.2	Análise dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos	72
2.2.5	Estatística	73
2.2.6	Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico de Timbó	73
2.2.7	Procedimento de Produção de Biodiesel Metílico de Timbó	74
2.2.8	Propriedades do Biodiesel Metílico de Timbó e normas	75
2.3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	77
2.3.1	Caracterização físico-química dos óleos vegetais	77
2.3.2	Produção de Biodiesel Metílico de Timbó	85
2.3.3	Análise do Biodiesel Metílico de Timbó	88
2.4	<b>CONCLUSÕES</b>	94
	<b>REFERÊNCIAS</b>	95
	<b>CONCLUSÃO GERAL</b>	101
	<b>ANEXOS</b>	102
	ANEXO 1 – Foto do fruto de Timbó	102
	ANEXO 2 – Foto do fruto de mamoninha	103
	ANEXO 3 – Resolução n. 7 da ANP 19.3.2008	104

## INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente o petróleo é a principal fonte primária de energia, mas a iminente escassez de fontes não renováveis, a influência negativa das importações na balança comercial e a possibilidade de entrada no mercado de carbono, pela redução das emissões de dióxido de carbono fazem do mercado de energias alternativas um campo promissor (MASIERO e LOPES, 2008).

O Brasil é um país referência quando o assunto é energia limpa, na década de 70, implantou o Programa Brasileiro de Etanol e evitou desde então, a emissão de 110 milhões de toneladas de dióxido de carbono para a atmosfera e a importação de 550 milhões de barris de petróleo ao utilizar etanol como aditivo na gasolina, substituindo o MTBE (methyl tert-butyl ether). O país também é pioneiro na América latina quanto à produção de biodiesel. Desde a retomada, em 2003, do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), tornou-se um dos principais produtores mundiais e junto com os Estados Unidos e União Européia respondem por 95 % da produção mundial de biocombustíveis (MASIERO e LOPES, 2008).

O biodiesel como fonte alternativa de energia já vem sendo utilizado em substituição parcial ao diesel de petróleo como combustível e traz inúmeras vantagens: pode ser obtido de diversas fontes, como óleos vegetais gorduras animais, óleos residuais, microalgas, entre outras, é biodegradável, em conjunto com o diesel reduz as emissões de poluentes, como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de enxofre e pode ser utilizado sem necessidade de adaptação dos motores de ciclo diesel (AL-ZUHAIR, 2007).

Uma desvantagem em relação ao uso de biodiesel como combustível é o alto custo, principalmente em relação à matéria-prima, ao frete e à cadeia produtiva, em geral (DIAS, 2007). O Brasil tem potencial para produzir fontes de matéria-prima para o biodiesel, seja pela extensão territorial, seja pela diversidade de clima, solo e vegetação, respeitando a vocação agrícola de cada região e promovendo melhoria da agricultura no país.

O clima semiárido predomina em todo o Estado da Bahia, sendo a caatinga a vegetação que cobre a maior parte desta área, onde as plantas não apresentam características uniformes, mas certo grau de sobreposição que permite identificar áreas nucleares e dificulta estabelecer limites. A falta de informações sobre a flora, as características morfofuncionais das plantas que a compõem e os fatores ambientais que condicionam sua distribuição aumentam o interesse por estudos sobre a região e suas potencialidades. (RODAL e SAMPAIO, 2002). Na região são encontradas espécies oleaginosas e bem adaptadas ao clima, necessitando de estudos que viabilizem seu uso de forma comercial aliado à conservação

genética e melhoria das condições agrícolas, tais como as pertencentes às famílias Leguminosae, Arecaceae, Chrysobalanaceae e Sapindaceae (SAMPAIO, 2002).

Os óleos vegetais não podem ser utilizados diretamente em motores de ciclo a diesel por apresentar alta viscosidade e baixa volatilidade, com tendência a formar depósitos no motor, dificuldade de combustão e redução do tempo de vida útil do motor (PINTO et al., 2005; SHARMA et al., 2008). Transformações químicas podem ser realizadas para melhorar essas propriedades, resultando em um combustível limpo e de qualidade, sendo a transesterificação o processo mais utilizado.

Na reação de transesterificação, o óleo reage com um álcool na presença de um catalisador, o resultado é a separação da glicerina e formação de ésteres de ácidos graxos, o biodiesel. Os ésteres formados podem ser usados diretamente em motores sem necessidade de adaptações. O comprimento da cadeia graxa, nível de insaturação, presença de grupamentos funcionais ou de cadeias alifáticas influenciam em algumas propriedades do biodiesel formado como densidade, viscosidade e ponto de fulgor do combustível (ASAKUMA et al., 2009).

Alguns fatores como tipo de álcool e a relação molar entre o óleo e o álcool, o tipo e a quantidade de catalisador, a temperatura e o tempo de reação influenciam nos resultados da transesterificação (ANTOLÍN et al., 2002; ZHOU et al., 2003). Esses parâmetros não são padronizados na reação de transesterificação, cada condição experimental deve ser avaliada conforme as características apresentadas pela matéria prima utilizada, com o intuito de otimizar a síntese de biodiesel. Diversas pesquisas vêm sendo conduzidas na área, buscando maior rendimento em ésteres e melhorias das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais (CHAVES, 2008).

Nesse sentido, a avaliação de oleaginosas do semiárido como potencial fonte de biodiesel é o objetivo geral deste trabalho, com:

- a) determinação do perfil cromatográfico e teor de óleo extraídos de sementes de diversas espécies vegetais do semiárido baiano,
- b) caracterização físico-química de óleos fixos oriundos de espécies do semiárido (licuri, timbó e mamoninha),
- c) otimização por planejamento univariado da produção de biodiesel a partir do óleo de timbó,
- d) avaliação dos parâmetros do biocombustível produzido conforme regulamentação técnica disponível.

## REVISÃO DE LITERATURA

### Biodiesel no Brasil

A maior parte da energia consumida no mundo é oriunda do petróleo, carvão e gás natural, fontes não-renováveis e o esgotamento das suas reservas é iminente. A previsão é de que as reservas mundiais de petróleo devam suprir a demanda mundial por cerca de 40 anos se mantido o atual nível de consumo energético, porém a demanda mundial sinaliza aumento de 1,7% ao ano, de 2000 a 2030 (PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA, 2006). Além disso, a gasolina e o diesel, derivados do petróleo são muito poluentes e liberam durante o seu uso, óxidos de nitrogênio e enxofre, monóxido de carbono, dióxido de carbono, e hidrocarbonetos para atmosfera. Algumas dessas substâncias tem propriedades carcinogênicas e mutagênicas, sendo muito prejudiciais ao meio-ambiente (MACEDO e MACEDO, 2004).

Nesse contexto, a busca por combustíveis alternativos e eficiência energética aliada a proteção ambiental tem o intuito de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis e o impacto ambiental proveniente de seu uso. A disponibilidade de óleos e gorduras, de origem animal ou vegetal, tem estimulado a transformação dessas substâncias para fins energéticos, como é o caso do biodiesel. O biodiesel é uma fonte energética alternativa já consagrada na substituição parcial ao diesel, por ser um combustível de origem renovável, portanto biodegradável e apresenta reduzida emissão de gases poluentes para a atmosfera durante sua combustão (AL-ZUHAIR, 2007).

O biodiesel pode ser usado em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL, 2004). Diferentes fontes vêm sendo investigadas como óleos vegetais “puros” ou já utilizados, gorduras animais, sebo bovino, sebo de carneiro, restos de frango (BATHII et al., 2008), vísceras de peixes como a tilápia podem apresentar 35 a 45 % de óleo (SANTOS et al., 2010). Pela capacidade fotossintética, rápido crescimento e alta produção de biomassa, as microalgas também vêm despertando interesse na área (MINOWA e SAWAYAMA, 1999; SHARMA et al., 2008; QUINTELLA et al., 2009).

O óleo vegetal como fonte de biocombustíveis tem a vantagem de intensificar o sequestro de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera ao ser consumido pelo processo

fotossintético durante o crescimento das próprias plantas produtoras de óleo e podem ser obtidos de diferentes fontes (AL-ZUHAIR, 2007). É altamente biodegradável em água e em solo, 90 a 98% é mineralizado em 21 a 28 dias em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Independente da fonte, a combustão de biodiesel reduz a emissão de poluentes, o SO<sub>2</sub> é totalmente eliminado quando utilizado o biodiesel puro e reduzido quando usado com o diesel, as emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxidos de carbono (CO) são reduzidas em 50%, as de hidrocarbonetos poliaromáticos em 70% e gases aromáticos em 15% (exceto a emissão de óxidos de nitrogênio que é elevada devido ao teor de oxigênio do biocombustível), responsáveis por promover a chuva ácida e destruição da camada de ozônio (BARNWAL e SHARMA, 2005; SHARMA et al., 2008).

A matriz energética brasileira é uma das mais limpas do mundo. A cadeia produtiva de etanol brasileira é reconhecida como a mais eficiente do mundo e a inserção do biodiesel vêm sendo realizada de forma positiva, atendendo às preocupações ambientais, econômicas, sociais e tecnológicas. A agricultura de energia gera empregos no país, promovendo a inclusão social e melhores condições para os agricultores familiares por ser mais uma fonte de renda, reduzindo a importação brasileira com o diesel e a prospecção tecnológica (MASIERO e LOPES, 2008).

Não há necessidade de adaptação dos motores do ciclo diesel com injeção direta de combustível, principalmente se o biodiesel estiver dentro das normas de qualidade. Em 2008, a mistura B2, 2% de biodiesel e 98% de diesel, tornou-se obrigatória em todo o território nacional e pretendia ser ampliada para B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel) em 2013, mas o Conselho Nacional de Política energética (CNPE) decidiu antecipar para 2011 a meta prevista na lei (LEILÃO DE BIODIESEL..., 2011), alcançando o percentual da mistura até ao B100 (biodiesel puro) (PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL, 2004). O uso do B100 apresenta algumas restrições tecnológicas nos motores a diesel atuais quanto ao uso de solventes e à oxidação e também restrições comerciais impostas pelo atual sistema de distribuição de combustíveis pela Petrobrás (DIAS, 2007).

**Tabela 1.** Biodiesel no Brasil.

Produção de biodiesel (2006)	68.520 m <sup>3</sup>
Produção de biodiesel (2010)	2.396.955 m <sup>3</sup>
Consumo de diesel (2008)	44,7 bilhões de litros
Consumo de diesel (2010)	44,2 bilhão de litros
Consumo de biodiesel (2008)	1,1 bilhão de litros
Consumo de biodiesel (2010)	1,5 bilhão de litros
Posição mundial na produção de artigos e patentes sobre o tema (2008) (Quintella et al., 2009)	3 <sup>o</sup>

Fonte: Dados estatísticos. [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em 23 de março de 2011.

Em vistas da megadiversidade de espécies da fauna e flora, heterogeneidade de clima e solo e imensas áreas agricultáveis, o Brasil destaca-se como potencial produtor com uma variada gama de matérias-primas. O país apresenta cerca de 150 milhões de hectares de área agricultável disponível (QUINTELLA et al., 2009). Ampliar a variedade de fontes produtoras de óleo respeitando-se a vocação agrícola de cada região é uma necessidade diante do alto custo que essa representa na fabricação do biodiesel.

Aproximadamente 85% do custo de produção referem-se à matéria-prima, principalmente com relação ao frete (DIAS, 2007). Mamona, soja, algodão, dendê, girassol, babaçu e canola são as principais fontes de óleo vegetal no Brasil, sendo que a soja responde por cerca de 90% da produção de óleo nacional (PINTO et al., 2005).

O custo de produção de biodiesel no país ainda é alto, faz-se necessário cultivar variedades adaptadas ao clima e solo de cada região com o intuito de reduzir os custos e investir em avanços tecnológicos, logística e infra-estrutura para que a entrada do biodiesel no mercado de combustíveis tenha um preço mais competitivo. A Tabela 2 expõe dados sobre as principais oleaginosas cultivadas no Brasil (ANUÁRIO ESTATÍSTICO DE ENERGIA, 2009).

**Tabela 2.** Características das principais plantas oleaginosas cultivadas no Brasil entre 2008-2009.

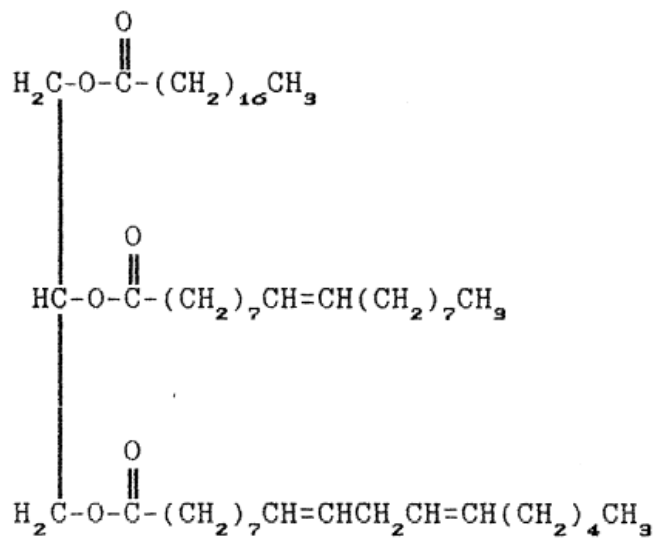
<b>Cultura</b>	<b>Teor de óleo (%)</b>	<b>Origem do óleo</b>	<b>Rendimento (Kg óleo. ha<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área plantada em mil ha.</b>
Soja	20 % (18-21)	Grão	2.674	21556,7
Palma (dendê)	26 %	Amêndoa	4.000	57
Girassol	42-45%	Grão	774	111,2
Algodão	19 %	Grão	361	856
Amendoim	45 %	Grão	788	113,2
Mamona	20 % (45-50)	Grão	4700	174

Fonte Anuário Estatístico de Agroenergia (2009).

Segundo a Tabela 2, a cultura do girassol e do amendoim são as que apresentam maior teor de óleo, mas é a cultura da soja que mais contribui para a produção de biodiesel no país (PINTO et al., 2005), possivelmente pela maior extensão de área plantada. A mamona e o dendê apresentam altos rendimentos de óleo por hectare, porém o óleo de mamona apresenta elevado teor de ácido ricinoléico e o óleo de dendê apresenta elevado teor de ácidos graxos saturados, essas propriedades dos ácidos graxos implicam em alta viscosidade dos óleos, o que não é recomendado para a produção de biodiesel.

### **Óleos Vegetais**

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos de uma mistura de ésteres derivados do glicerol, chamados triacilgliceróis ou triglicerídeos, que consistem em uma molécula de glicerol, onde cada grupo hidroxila é esterificado para um ácido graxo, como mostrado na Figura 1 (CHRISTIE, 1989; MA e HANNA, 1999). Os triglicerídeos correspondem a 98% da composição dos óleos vegetais, o restante divide-se em mono e diglicerídeos (BARNWAL e SHARMA, 2005).



**Figura 1.** Estrutura de uma molécula de um triglicerídeo.

Fonte: Srivastava e Prasad, 2000.

A estrutura e distribuição dos ácidos graxos definem a composição dos triglicerídeos. Ácidos graxos são compostos sintetizados in natura via condensação do malonil-coenzima A por um complexo sintetase ácido graxo. Estes compostos oriundos de vegetais, animais ou de origem microbiana contêm cadeias com um grupo carboxila (COOH) em uma extremidade e variam no comprimento da cadeia de carbono e no número de ligações insaturadas (MA e HANNA, 1999).

Ácidos graxos de origem vegetal raramente possuem mais do que três duplas ligações (VISENTAINER e FRANCO, 2006) e semelhante aos triglicerídeos de origem microbiana podem conter grupos funcionais como ligações duplas, normalmente cis, ligações acetilênicas, epóxidos, hidroxila, grupos éter e ciclopropeno, ciclopropano e anéis de ciclopentano (CHRISTIE, 1989). Ácidos graxos tipicamente encontrados em óleos vegetais são demonstrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Simbologia, nomenclatura UIQPA e usual de ácidos graxos mais comumente encontrados em óleos vegetais.

SIMBOLO	NOMENCLATURA UIQPA	NOMENCLATURA USUAL	FORMULA CH <sub>3</sub> -(R)-CO <sub>2</sub> H R
C12:0	Ácido dodecanóico	Ácido láurico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -
C14:0	Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -
C16:0	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -
C18:0	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -
C 16:1	Ácido 9-hexadecenóico	Ácido palmitoléico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -
C18:1n-9	Ácido 9-octadecenóico	Ácido oléico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -
C18:2 n-6	Ácido 9,12-octadecadienóico	Ácido linoléico	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -
C18:3n-6	Ácido 6,9,12-octadecatrienóico	Ácido gama-linolênico (LA)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -
C20:0	Ácido eicosanóico	Ácido araquídico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -
C18:3n-3	Ácido 9,12,15-octadecatrienóico	Ácido alfa-linolênico (LNA)	-(CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -
C22:0	Ácido docosanóico	Ácido behênico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -
C24:0	Ácido tetracosanóico	Ácido lignocérico	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> -

**Fonte: Visentainer e Franco (2006); Asakuma et al., 2009.**

Os ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono em diferentes graus de insaturação. Plantas superiores apresentam uma distribuição limitada de comprimento de cadeia, por exemplo, os ácidos graxos saturados mais abundantes têm comprimento de cadeia com 14, 16 e 18 átomos de carbono (CHRISTIE, 1989). De acordo com a espécie vegetal, a composição química do óleo varia e pode ser expressa por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos.

A Tabela 4 mostra a composição de ácidos graxos das principais culturas oleaginosas do país. A análise dos ácidos graxos constitui uma avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto (COSTA NETO *et al*, 2000; CASTRO *et al.*, 2004;). Ácidos graxos saturados apresentam-se em conformação linear, em estado de menor energia, o que permite maior

interação entre moléculas e apresentam maior ponto de fusão. Os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica e uma angulação de 30 graus para cada dupla ligação, apresentando ligações intermoleculares menos eficientes e ponto de fusão menor comparado aos ácidos graxos saturados (MILINSKI, 2007). Estas variações estruturais interferem em suas características físico-químicas e conseqüentemente em seu potencial de aplicação.

**Tabela 4.** Composição de ésteres de ácidos graxos (EMAGs) do óleo de sementes das principais oleaginosas cultivadas no Brasil.

	Soja <sup>1</sup>	Algodão <sup>2</sup>	Girassol <sup>3</sup>	Palma (dendê) <sup>3</sup>	Mamona <sup>4</sup>	Milho <sup>5</sup>
	%					
Láurico	-	-	-	0,1	-	-
Mirístico	-	1,4	-	0,7	-	-
Palmítico	11,29	25,0	6,2	36,7	-	6,0
Esteárico	3,54	1,6	3,7	6,6	3,0	2,0
Palmitoléico	-	-	-	-	3,0	
Oléico	22,45	26,0	25,2	46,1	3,0	44,0
Linoléico	54,62	39,02	63,1	8,6	1,2	48,0
Linolênico	8,11	0,5	0,2	0,3	-	-
Araquídico	-	-	0,3	0,4	-	-
Behênico	-	-	-	0,1	-	-
Lignocérico	-	-	0,2	0,1	-	-
Ricinoléico	-	-	-	-	89,5	-
Outros		3,26	0,3	0,3	0,3	-

<sup>1</sup>Ferrari et al., 2005. <sup>2</sup>Dantas, 2006. <sup>3</sup>Ramos et al., 2009. <sup>4</sup>Pinto et al., 2005. <sup>5</sup>Ramos et al., 2003.

O uso direto do óleo vegetal em motores de compressão-ignição não é recomendado devido à alta viscosidade, baixa volatilidade, composição de acidez, conteúdo de ácidos graxos livres e presença de cadeias polinsaturadas (KNOTHE et al., 2006).

A alta viscosidade e combustão incompleta interferem no processo de injeção e podem formar depósitos de carbono, enquanto ácidos graxos insaturados são suscetíveis à polimerização e formação de gomas e ainda oxidação na estocagem (MA e HANNA, 1999; MURUGESAN et al., 2009). Também podem ser encontrados fosfolipídios, esteróis, água,

entre outras impurezas que contra-indicam o seu uso direto em motores a diesel (MEHER et al., 2006).

A viscosidade de óleos vegetais é 11 a 17 vezes maior do que a do diesel, outras comparações físico-químicas podem ser observadas na Tabela 5. As características de viscosidade e volatilidade estão relacionadas ao tamanho grande e o alto peso molecular da molécula de triglicerídeo (MEHER et al., 2006). A estrutura e concentração dos ácidos graxos na molécula de triglicerídeo têm forte influência sobre as propriedades do biodiesel, variando entre as diversas fontes, como pode ser visto na Tabela 5.

**Tabela 5.** Propriedades físicas e químicas de óleos vegetais em comparação com o diesel.

Óleo	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	Número de cetano	Poder calorífico (MJ/L)	Ponto de névoa (°C)	Densidade (g/L)	Enxofre (wt%)
Algodão <sup>a</sup>	33,5	41,8	39,5	1,7	0,9148	0,01
Girassol <sup>a</sup>	33,9	37,1	39,6	7,2	0,9161	0,01
Soja <sup>a</sup>	32,6	37,9	39,6	- 3,9	0,9138	0,01
Palma <sup>a</sup>	39,6	42	-	31	0,9180	-
Babaçu <sup>a</sup>	30,3	38	-	20	0,9460	-
Diesel <sup>b</sup>	2,8	58	42,7		0,833	0,05

<sup>a</sup>Srivastava e Prasad, 2000. <sup>b</sup>Macedo e Macedo, 2004.

Modificações químicas como pirólise, microemulsificações e as transesterificações são utilizados para melhorar essas propriedades. A pirólise diminui a viscosidade dos óleos e aumenta número de cetano, porém os níveis de cinzas, depósitos de carbono e ponto de fusão dos combustíveis não são considerados apropriados para fins de combustíveis (PINTO et al., 2005). Microemulsões com metanol tem desempenho semelhante ao do diesel, mas quando se utiliza etanol, que é mais sustentável este é imiscível em diesel, essa técnica diminui a viscosidade, mas pode acarretar em injeção irregular, depósitos de carbono e combustão incompleta (SHARMA et al., 2008). O processo de transesterificação é o mais indicado para reduzir a viscosidade, melhorar a volatilidade de óleos vegetais e produzir um combustível limpo, além de ter como co-produto a glicerina, que tem valor comercial.

### Obtenção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (EMAGs)

A transesterificação é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, onde há troca do grupo alcóxi de um éster da molécula de triglicerídeo por outro grupo alcóxi do

álcool usado na reação (Figura 2), nos estágios de transição há formação de um anel pentagonal (se for usado o metanol) entre o carbono do grupo carboxila e o oxigênio do grupo alcóxi e um intermediário tetraédrico, resultando em ésteres metílicos de ácidos graxos e glicerol (MARCHETTI e ERRAZU, 2007; ASAKUMA et al., 2009). Os ésteres formados têm alto rendimento energético e pode ser usado como biocombustível sem a necessidade de modificações no motor a diesel (SCHUCHARDT et al., 1998). Neste processo, há redução do peso molecular em cerca de 1/3 em relação ao triglicerídeo (BARNWAL e SHARMA, 2005; PINTO et al., 2005).

A reação de transesterificação requer uma relação estequiométrica de 1 mol de um triglicerídeo para 3 moles de álcool (SCHUCHARDT et al., 1998) e podem ser utilizados como álcool, o metanol, o etanol, o propanol ou o butanol na presença de catalisador.

O etanol é um álcool é oriundo de fontes vegetais e polui menos, porém a reação é mais onerosa e menos reativa do que com metanol, sendo mais utilizado na obtenção de ésteres visando aplicações farmacêuticas ou dietéticas (BONDIOLLI, 2004). O metanol é o mais usado em trabalhos de pesquisa por suas vantagens físicas e químicas, como álcool de cadeia mais curta e polar, além de um custo mais baixo e de ser mais reativo (MA e HANNA, 1999), bem como os ésteres metílicos formados são superiores em propriedades físicas como viscosidade cinemática e ponto de chama (ASAKUMA et al., 2009).

Conceição (2010) verificou que em relação à viscosidade cinemática a 40<sup>0</sup> C, teor de água e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) o biodiesel etílico apresentou valores superiores ao biodiesel metílico de jupati. Os ésteres metílicos possuem menor afinidade com a glicerina, por conta da polaridade da molécula de metanol, por isso se separam mais facilmente da glicerina, facilitando a etapa de lavagem dos ésteres.

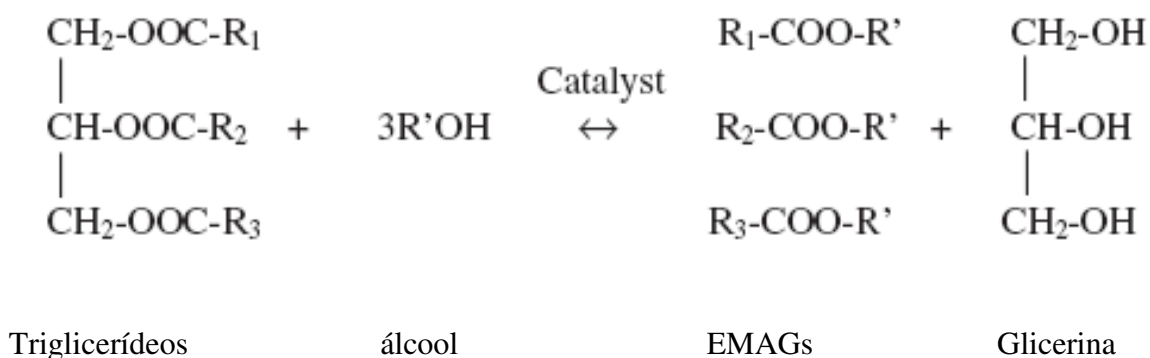


Figura 2. Esquema da reação de transesterificação de óleos vegetais.

Fonte: Marchetti e Errazu, 2007.

A transesterificação por ser uma reação de equilíbrio requer um excesso de álcool para que prossiga corretamente, já que a glicerina se torna mais solúvel durante o processo e tende a voltar a sua forma original afetando o rendimento em ésteres, sendo a proporção álcool: óleo recomendada de 6:1 (MEHER et al., 2006; MARCHETTI e ERRAZU et al., 2005). Um aumento excessivo na relação molar pode comprometer o rendimento de ésteres, já que o metanol possui um grupo hidroxila que pode promover a emulsificação e dificultar a separação entre o éster e a molécula de água (SHARMA et al., 2008).

O processo de transesterificação pode ser conduzido por catálise homogênea ou por catálise heterogênea ou ainda em condições supercríticas, sem o uso de catalisadores.

Os catalisadores podem ter caráter ácido, básico, bases não iônicas ou podem ser enzimas. A transesterificação por catálise heterogênea se baseia no uso de polímeros orgânicos com bases não iônicas, como a guanidina, por exemplo. A catálise heterogênea usando guanidina com polímeros orgânicos mostrou menor eficiência do que a catálise homogênea com guanidina, necessitando de um maior tempo reacional para atingir a mesma atividade, esse sistema catalítico tem a vantagem de poder ser reutilizado em vários ciclos consecutivos de reação (SCHUCHARDT et al., 1998).

A transesterificação não catalítica utilizando metanol supercrítico apresenta altos rendimentos de ésteres, principalmente quando a temperatura e pressão são elevadas, e ao contrário do que ocorre na catálise básica, a presença de água interfere positivamente na conversão de ésteres (AL-ZUHAIR, 2007).

As reações catalisadas por bases são mais rápidas do que por ácidos, as bases são menos corrosivas, porém são sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres no processo (AL-ZUHAIR, 2007). Quando hidróxidos de metais alcalinos são usados, um pouco de água pode ser produzida pela reação de equilíbrio entre o hidróxido e o álcool, e pode ocorrer hidrólise de algum éster produzido e conseqüente formação de sabões (SCHUCHARDT et al., 1998).

A saponificação tem um impacto negativo nas propriedades dos ésteres de ácidos graxos formados, porque leva à perda de catalisadores e aumento do teor de cinzas, a inativação do ácido do catalisador influenciará no índice de acidez do produto final (BONDIOLI, 2004).

Os catalisadores básicos mais utilizados na transesterificação são hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), as reações são mais eficientes na conversão de ésteres e nas respostas quanto à viscosidade (MEHER et al., 2006). A quantidade de base

mais utilizada nos processos de transesterificação varia entre 0,5 % e 1 % w/w (MARCHETTI e ERRAZU, 2007).

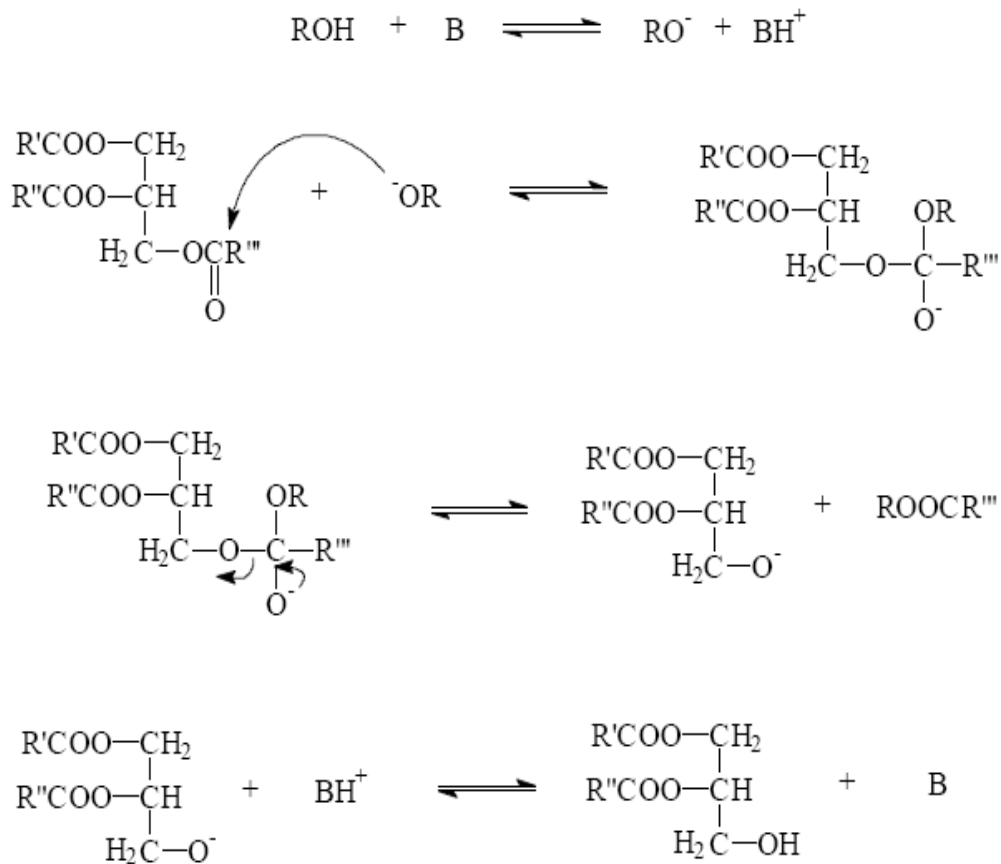


Figura 3. Processo de transesterificação catalisada por bases. B – base; ROH- álcool.

Fonte: Schuchardt et al., 1998.

Estudando a eficiência e aplicabilidade de oito métodos de esterificação envolvendo catalisadores ácidos e básicos para a quantificação de EMAGs em óleos vegetais, Milinski et al.(2008) obtiveram melhores rendimentos na conversão de ésteres saturados e insaturados utilizando catalisadores básicos, como o BF<sub>3</sub> e o NaOH. O BF<sub>3</sub> é extremamente tóxico, caro e o seu tempo de vida útil é limitado, sendo os métodos com NaOH mais baratos e menos tóxicos, além de serem eficientes na conversão de ésteres em amostras contendo baixo teor de ácidos graxos livres.

Dias et al. (2008) observaram que o biodiesel de óleo de soja, óleo de girassol e de óleo de fritura obtido de reações com NaOH e CH<sub>3</sub>ONa resultaram em 76 a 97,1% de conversão de ésteres. Nas reações com KOH, a conversão variou entre 78,6 e 94,1%, uma diferença pouco significativa em termos gerais, porém os autores ressaltaram que o uso de

KOH requer maior concentração deste catalisador em comparação com os catalisadores baseados em sódio. Quanto aos parâmetros de qualidade do biodiesel, esses processos de produção não apresentaram diferenças significativas entre eles.

Elevado teor de ácidos graxos livres influencia no processo de transesterificação, pois favorece a formação de sabões e resulta em menor conversão de ésteres. Para um valor acima de 1% de presença de ácidos graxos livres, não é recomendado utilizar catalisadores alcalinos, pois pode haver a formação de gel e aumento na viscosidade, que interferem na reação e conversão em ésteres (MEHER et al., 2006).

Catalisadores básicos favorecem a neutralização de ácidos graxos livres e formação de sabões afetando a obtenção de ésteres, a separação do glicerol, o consumo e remoção do catalisador (PINTO et al., 2005). Em condições onde há elevados teores de ácidos graxos livres, o uso de catalisadores ácidos pode ser uma boa opção. Os catalisadores ácidos mais utilizados são os ácidos sulfônicos, hidrocloreto, fosfóricos e ácidos sulfúricos, as reações são mais lentas, requerem altas temperaturas, na presença de água podem ser formados ácidos carboxílicos, mas as reações geralmente resultam em altos rendimentos em ésteres (SCHUCHARDT et al., 1998; MEHER et al., 2006).

A presença de água em catalisadores ácidos, como o ácido clorídrico, HCl, pode ocasionar hidrólise e resultar em baixo rendimento de ésteres, principalmente os EMAGs insaturados. O uso de  $H_2SO_4/NH_4Cl$ / metanol como catalisador resultou em baixa conversão de EMAGs insaturados, como o  $\alpha$ -metil linoleato em comparação aos métodos que utilizaram catalisadores básicos (MILINSKI et al., 2008)

Outra opção que vêm sendo investigada é a transesterificação em duas etapas ou Transesterification Double Step Process (TDSP), que pode ser realizada, empregando na primeira etapa a esterificação com catálise ácida, para reduzir os ácidos graxos livres, minimizando a formação de sabões na segunda etapa de transesterificação com catalisador básico (NAIK et al., 2008; ZHANG e JIANG, 2008), o uso de condições supercríticas (MINAMI e SAKA, 2006) ou empregando enzimas catalisadoras (LAI et al., 2005).

Samios et al. (2009) apresentam uma outra forma de procedimento em duas etapas, onde a primeira etapa é a catálise básica seguida da catálise ácida. Após a reação com catalisador básico, álcool e catalisador ácido são misturados à mistura reacional que contém dentre outros, alcóxidos e apresenta pH bastante elevado. Nessas condições, o ácido age simultaneamente como neutralizador e reage com mono, di e triglicerídeos residuais e com sabões, resultando em altas conversões e produto final com alto grau de pureza.

O óleo de *Jatropha curcas* apresenta teor de ácidos graxos livres em torno de 15%, valor considerado alto. Com o intuito de obter o biodiesel puro e com propriedades desejáveis Berchmans e Hirata (2007) compararam a transesterificação com catálise básica e a transesterificação em duas etapas, utilizando ácido sulfúrico na primeira etapa, seguido do catalisador básico na segunda etapa. O rendimento em ésteres aumentou de 55% para 90%, revelando a eficiência do processo.

O rendimento de EMAGs saturados é maior quando as reações são catalisadas em duas etapas ou em reações com catalisadores básicos em óleos contendo valores baixos de acidez, como o óleo de soja refinado e óleo de palma, os mesmos resultados podem ser obtidos com ácidos graxos insaturados (MILINSKI et al., 2008; BERCHMANS e HIRATA, 2007).

A catálise enzimática tem a vantagem de não apresentar restrições quanto à presença de água na reação, ao contrário, um mínimo de água é necessário para sua ativação (AL-ZUHAIR, 2007). As enzimas hidrolíticas são de fácil manejo, não requerem coenzimas, são razoavelmente estáveis e geralmente toleram solventes orgânicos.

Conteúdo de água, tipo de álcool, relação molar álcool: óleo, temperatura e número de ciclos para imobilização da lipase são fatores que influenciam na catálise enzimática. A quantidade de água deve ser equilibrada para que a enzima seja ativada e para que não ocorram reações de hidrólise e assim haja competição na obtenção de ésteres. O equilíbrio das condições reacionais deve ser considerado principalmente em relação à temperatura, que aumenta a velocidade da reação, porém pode provocar denaturação da proteína (AL-ZUHAIR, 2007).

Proteínas geralmente são instáveis em álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol. Metanol em solução não inativa as lipases, porém estas são inativadas em metanol puro. O uso de lipases encontra dificuldades tecnológicas e econômicas, a imobilização da lipase previne a contaminação em reatores e aumenta o tempo de vida útil (AL-ZUHAIR, 2007). Além disso, na maioria dos processos de transesterificação enzimática, a taxa de conversão de ésteres e o tempo da reação são desfavoráveis comparados à reação com catalisadores básicos (SCHUCHARDT et al., 1998).

Atualmente, a obtenção de biodiesel em escala industrial vem sendo realizada por dois processos, a transesterificação e a esterificação. Na transesterificação ou alcoólise, obtém-se uma mistura de ésteres de ácidos graxos, na esterificação, um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de

ácidos graxos (QUINTELLA et al., 2009). O termo esterificação pode ser empregado para os dois tipos de conversão (MILINSKI, 2007).

Para analisar ácidos graxos é comum a utilização da esterificação, onde os ácidos graxos são convertidos em compostos mais voláteis, como os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) (MILINSKI, 2007). Os ésteres de ácidos graxos são obtidos da reação entre um ácido carboxílico e um álcool, são bastante reativos, polares e apresentam ponto de fusão e ebulição mais altas do que um álcool. A esterificação do grupo carboxila realça as propriedades cromatográficas gasosas ou a sensibilidade da detecção (FONSECA, 1992).

### Propriedades e especificações do Biodiesel no Brasil

A definição técnica para biodiesel é “alquil ésteres de ácidos graxos, obtido por transesterificação de óleos ou gorduras, oriundos de plantas ou animais, com álcoois de cadeia curta, tais como metanol ou etanol. A glicerina é um co-produto do biodiesel” (PINTO et al., 2005).

O biodiesel por ser produzido de diferentes fontes apresenta variações nos parâmetros de qualidade, sendo necessária a padronização das propriedades do biocombustível. Na Europa, as normas de padrão de qualidade do biodiesel puro (B100) seguem a norma EN 14214, enquanto nos Estados Unidos é a ASTM D 6751, no Brasil, as normas estão contidas na Resolução ANP nº 7, de 19.3.2008- DOU 20.3.2008.

**Tabela 6.** Especificações do biodiesel segundo a ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR método
Massa específica a 20 <sup>0</sup> C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148/ 14065
Viscosidade cinemática a 40 <sup>0</sup> C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441
Teor de água, máx. (2)	mg/kg	500	-
Ponto de fulgor, mín. (3)	<sup>0</sup> C	100,0	14598
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554/ 15555/15553/ 15556

Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553/ 15556
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 <sup>0</sup> C, máx.	-	1	14359
Número de cetano (5)	-	Anotar	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341/ 15771
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344
Índice de iodo (5)	g/100g	Anotar	-
Estabilidade à oxidação a 110 <sup>0</sup> C, mín. (2)	H	6	-

Fonte: Resolução ANP n<sup>o</sup> 7, de 19.3.2008- DOU 20.3.2008. [www.anp.gov.br/?id=472](http://www.anp.gov.br/?id=472). Acessado em 13/04/10, às 11:47.

Os parâmetros de qualidade do biodiesel são divididos por Murugesan et al. (2009) em dois grupos: um grupo apresenta parâmetros gerais, também utilizados para óleo mineral e o outro são de propriedades mais específicas quanto à química e pureza dos ésteres ácidos graxos. Densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de enxofre, resíduo de carbono, número de cetano, cinzas sulfatadas, água e sedimentos, corrosividade ao cobre e ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) são equivalentes ao diesel. O teor de éster, contaminação total, glicerídeos, glicerina livre e total, metais, fósforo e estabilidade oxidativa são propriedades específicas do biodiesel.

As características do grupo alquil do éster de ácido graxo, saturado ou insaturado, o comprimento da cadeia, presença de cadeias alifáticas influenciam nos parâmetros de densidade, viscosidade e ponto de fulgor (ASAKUMA et al., 2009). Algumas propriedades são críticas no que se refere à produção de biodiesel, como acidez total, glicerina livre e total, cinzas, ponto de fulgor e corrosividade ao cobre. A elevada acidez dos óleos ou gorduras pode promover reações intermoleculares dos triglicerídeos, afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006).

O índice de acidez é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura.

A glicerina é um sub-produto do processo de transesterificação onde ocorre a formação dos ésteres de ácidos graxos e separação do glicerol, a glicerina livre é um importante parâmetro no controle de qualidade do biodiesel, pois indica se a separação foi insuficiente ou a purificação ineficiente, o limite máximo permitido é de 0,02% ou 200 mg/L. O problema da presença em teores maiores de glicerina no biodiesel é que esta não se separa facilmente, o que aumenta a viscosidade do biodiesel e pode prejudicar o sistema de injeção do motor, pode formar depósitos no fundo dos tanques de combustível atraindo outros contaminantes como a água, aumento de corrosão do motor e redução da vida útil. Além disso, a queima a partir de 180<sup>0</sup> C promove a emissão de acroleína, substância tóxica (LOUZEIRO, 2008).

A presença de mono, di e triglicerídeos em uma amostra forma a glicerina combinada e é um parâmetro importante para avaliar a eficiência da conversão, indicando se a reação foi incompleta, pode haver formação de emulsão e sabões e aumentar a viscosidade do combustível, o que reduz a eficiência de combustão promove o entupimento de filtros e formação de depósitos no motor. A soma da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada glicerina total. Para as normas brasileiras o limite máximo é de 0,25% (LÔBO et al., 2009).

As cinzas sulfatadas resultam da combustão de sabões metálicos, solúveis em água, restos de catalisador ou de partículas sólidas como poeira e ferrugem. A amostra é queimada na presença de ácido sulfúrico para que essas impurezas sejam transformadas em seus sulfatos correspondentes, o que reduz a volatilização de alguns elementos como óxidos de sódio e potássio (LÔBO et al., 2009). O teor de cinzas sulfatadas acima de 0,02%, indica que pode haver saturação de filtros e desgaste de partes do motor, pela presença de catalisadores residuais.

Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. O biodiesel puro apresenta ponto de fulgor mais elevado que o diesel, porém a presença de álcool na amostra diminui esse valor e implica em maior preocupação no que se refere ao transporte e ao armazenamento, principalmente se foi utilizado metanol para o processo de transesterificação. Em análises de biodiesel, o ponto de fulgor refere-se a quantidade de álcool nele contida (KNOTHE, 2006). A presença de altos níveis de álcool causa deterioração de materiais como juntas e selos de borracha natural (MURUGESAN et al., 2009). Quando o ponto de fulgor resultar em valor superior a 130<sup>0</sup>C, dispensa-se a análise de teor de metanol ou etanol (Resolução ANP n<sup>o</sup> 7, de 19.3.2008, DOU 20.3.2008, 2010).

A corrosividade mede o potencial de um combustível de causar corrosão em peças metálicas do motor ou do tanque de armazenamento e está associada à presença de ácidos ou de enxofre (DIAS et al., 2008; LÔBO et al, 2009). A norma recomendada pela ASTM é D130, a ANP estabelece além desse método, o EN14214 ISO2160 e ABNT NBR 14359. O valor máximo aceitável é de grau 1 de corrosão.

A viscosidade cinemática dos óleos é medida através de viscosímetro, que mede o tempo que determinada quantidade de fluido leva para escoar através de um pequeno tubo (capilar) a uma temperatura constante (COSTA, 2006). A viscosidade cinemática assim como o índice de acidez são usualmente utilizados para monitorar a qualidade do biodiesel durante a estocagem, quando este valor aumenta, a qualidade do biodiesel decresce (KNOTHE, 2006). A viscosidade está muito relacionada com a estrutura química do óleo, principalmente com o grau de saturação. Gorduras animais, por exemplo, tendem a se solidificar à temperatura ambiente devido à predominância dos ácidos graxos saturados, portanto tem maior viscosidade do que os óleos vegetais, que apresentam duplas ligações em sua estrutura.

**Tabela 7.** Compatibilidade do biodiesel metílico das principais oleaginosas com o diesel.

Biodiesel	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de fulgor (°C)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Teor de enxofre (mg/kg)	Densidad e (g/cm <sup>3</sup> )	Referências
Soja	5.75	168	0.69	0	0.885	Candeia, 2008
Babaçu	3.07	116	0.1	-	0.879	Santos, 2008
Dendê	4.7	180	0.61	0.6	0.880	Santos, 2010
Girassol	4.4	178	0.33	0.4	0.860	Santos, 2010
Mamona	21.6	180	0.55	0.001	0.9190	Farias, 2006
Algodão	4.3	184,5	0.06	0.3	0.8750	Santos, 2010
Sebo bovino	4.9	187	0.065	1.4		Santos, 2010
Canola	5.63	174	0.55	0.0010		Albuquerque, 2006
Milho	5.11	168	0.28	0		Dantas, 2006
Jupati	4,0	180	0.35	-		Conceição, 2010
Diesel	3.5	60	-		0.830	Costa Neto et al., 2000

O índice de iodo corresponde ao número de gramas de iodo absorvido por 100g de gordura ou óleo. Em determinadas condições, o iodo é introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, assim essa é a medida do grau de insaturações do material lipídico (COSTA, 2006). O valor de iodo cresce linearmente com o grau de insaturação do óleo. A presença de duplas ligações causa polimerização de glicerídeos por aquecimento, o que leva à formação de gomas (DIAS et al., 2008). Knothe (2006) recomenda que a estabilidade à oxidação deva ser discutida baseada em parâmetros mais completos.

O biodiesel por ser composto por éster de ácidos graxos é suscetível à auto-oxidação tanto na etapa de produção como de armazenamento, a velocidade deste fenômeno químico é dependente do número de ligações duplas presentes na molécula, que reduzem a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição alílica viabilizando a oxidação, diferente das cadeias graxas saturadas em que a formação de radicais livres é energeticamente desfavorável (SANTOS, 2010). A resistência à auto-oxidação do biodiesel vai variar conforme a matéria-prima e a influência de fatores como luz, temperatura, traços de metal, peróxidos e presença de oxigênio. Existem muitas técnicas que avaliam a resistência e o grau de oxidação de lipídios: análise sensorial, análise de substratos de oxidação, métodos cromatográficos e espectrofotométricos, análise de produtos primários e de secundários da oxidação, testes acelerados como o Rancimat, análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e pressurizada (PDSC) (SILVA et al., 1999; ALBUQUERQUE, 2010). Para o biodiesel, o teste de oxidação acelerada Rancimat (normas EN14112 e ASTM D6751) permite um melhor entendimento das suas propriedades oxidativas, inicia-se com a seleção de um parâmetro indicador, o período de indução (IP), tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos de oxidação, que é expresso em horas, relaciona-se com o tempo necessário para degradar o biodiesel e sua estabilidade durante o armazenamento (SANTOS, 2008).

A estabilidade oxidativa tende a decrescer com o aumento de compostos polinsaturados, como linoléico e linolênico, suscetíveis à auto-oxidação (RAMOS et al., 2009). Apesar da maior presença de cadeias graxas insaturadas, os óleos vegetais não são mais suscetíveis à auto-oxidação do que as gorduras animais, devido à presença de tocoferóis, que são antioxidantes naturais (SILVA et al., 1999).

A água pode estar em uma amostra na forma dissolvida ou em forma de gotículas, a estadando sua presença está relacionada à corrosão do sistema injetor e estímulo da atividade microbiana formando bolores, por exemplo, que causam entupimento nos filtros de combustível, promovendo a formação de emulsões, causando hidrólise ou oxidação hidrolítica (KNOTHE, 2006; DIAS et al., 2008).

O ponto de névoa que reflete a performance de combustíveis em baixas temperaturas, é um parâmetro importante para avaliar as condições de armazenamento em refinarias e terminais. Em baixas temperaturas pode ocorrer a formação de núcleos de cristais parafínicos, a temperatura em que estes cristais se tornam visíveis é chamado de Ponto de Névoa (KNOTHE et al., 2006). Esses cristais podem restringir ou impedir o fluxo do combustível nas tubulações e filtros, causando problemas no desempenho e partida do motor. O ponto de

entupimento de filtro a frio (PEFF) mede a temperatura mais baixa na qual o combustível flui sem restrições e os limites propostos pela ANP varia conforme a região e a época do ano (SANTOS, 2008). Quanto maior for o tamanho da cadeia e o seu grau de saturação, mais altos serão esses valores (LÔBO et al, 2009). Esses parâmetros são importantes para avaliar a aplicação de determinado combustível em regiões de clima frio, como a região Sul do Brasil em determinadas épocas do ano.

O enxofre é um elemento que causa poluição ambiental e problemas no motor, pois afeta os conversores catalíticos. O biodiesel, normalmente, apresenta níveis baixos de enxofre e excelente lubrificidade, podendo ser usado como aditivo para corrigir a lubrificidade do diesel mineral que contem altos teores de enxofre (LÔBO et al, 2009). A ANP limita a quantidade de 50 mg/kg máxima de enxofre no biodiesel com determinação por fluorescência molecular, segundo norma ASTM D5453.

Os valores de cálcio e magnésio são de interesse por participarem da formação de sabões, o valor máximo permitido pela ANP é 5mg/kg. Traços de fósforo são oriundos da presença de fosfolipídios, principalmente em óleos vegetais e podem contaminar os catalisadores utilizados para a redução das emissões de escape (KNOTHE, 2006). É recomendado em alguns casos, fazer um pré-tratamento chamado degomagem. O fósforo é determinado no biodiesel via espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A norma brasileira recomenda o método EM ISSO 14107, NBR 15553 e ASTM D4951, onde o valor máximo de fósforo são 10 mg.kg<sup>-1</sup> (LÔBO et al, 2009). Sódio e potássio são determinados por espectrometria de absorção atômica (NBR 15553)

O resíduo de carbono corresponde à quantidade glicéridos, sabões, água livre, ácidos graxos e sobras de catalisador presentes em uma amostra de biodiesel e implica em uma tendência do combustível de formar depósitos de carbono no motor.

O teor de ésteres metílicos é determinado pelo método cromatográfico EN ISO14103, que compara a área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, o valor exigido de éster é 96,5%.

A avaliação do teor de metanol ou etanol no biodiesel permite inferir sobre a purificação do biodiesel e é determinado pelo método cromatográfico EN14110 acoplado a detector de ionização de chama. Uma fração da fase gasosa de um recipiente hermeticamente fechado, contendo a amostra em equilíbrio a 80 °C, é injetada no cromatógrafo, usando 2-propanol para calibração interna.

## **Espécies oleaginosas nativas da região Semiárida da Bahia**

A região semiárida ocupa a maior parte do Nordeste brasileiro e o norte de Minas Gerais, sendo a caatinga a vegetação predominante, ocupando uma área de 935 mil km<sup>2</sup>, pode ser encontrada caatinga hiperxerófila, caatinga hipoxerófila, caatinga mesclada com florestas subperenefólias, subcaducifólias ou caducifólias, caatinga mesclada com cerrado, caatinga e campos de altitude e mistura de caatinga, floresta e cerrado, sendo a maior parte dessa extensão muito antropizada. (RODAL e SAMPAIO, 2002). A caatinga abrange cerca de 21% de todo o Estado da Bahia, nela a agricultura com pastagem ocupa 10 a 30 % das propriedades rurais e a produção de lenha e o extrativismo são ainda outras atividades que se destacam neste ambiente (SAMPALIO, 2002).

O semiárido é caracterizado por sazonalidade climática, com períodos de seca prolongados, as características edáficas e de regime pluviométrico variam com a altitude, a composição florística é peculiar e pouco conhecida e a maior parte de sua extensão já antropizada (RODAL e SAMPAIO, 2002). Estudos sobre a interação entre fatores biofísicos e antrópicos realizados no bioma caatinga apontam para uma menor diversidade de espécies onde a temperatura é mais amena, a precipitação mais elevada e claro, maior ocupação humana (COSTA et al., 2009).

A população da região semiárida é de baixa renda e faz uso da vegetação como recurso para subsistência. Os recursos vegetais são basicamente arbóreos, pois se encontram disponíveis durante todo o ano, o estrato herbáceo é efêmero por causa da estacionalidade da chuvas (FERRAZ et al., 2006; FIGUEIRÔA et al., 2008).

Os valores de usos para os recursos da região semiárida são como fonte alimentícia humana e animal, para construções domésticas, construções rurais, para fins energéticos, como lenha e carvão e para fins medicinais (FERRAZ et al., 2006).

Roque et al. (2010) recomendam que levantamentos sobre as potencialidades dos recursos vegetais sejam realizados, pois possibilitam traçar planos de recuperação e de conservação de áreas, otimização de usos complementando a renda da população ao mesmo tempo que se ampliariam as perspectivas das gerações futuras usufruírem destes recursos.

O cultivo de oleaginosas nas regiões semiáridas para a produção de biodiesel pode ser uma alternativa interessante para melhoria das condições rurais, já que não há produções extensivas de alimentos na região. As plantas produtoras de óleos fixos mais conhecidas na caatinga são: babaçu, ouricuri e oiticica (SAMPALIO, 2002).

O babaçu (*Orbignya martiniana*) é um espécie que possui cerca de 12 milhões de hectares plantados no Nordeste, com colheita de cerca de 140 mil toneladas de amêndoas.

Estudos têm sido realizados visando o aproveitamento do seu óleo como biocombustível (SANTOS, 2008), que é extraído das amêndoas com cerca de 60 a 68% de rendimento (m/m) (SOLER et al., 2007). Para Lacerda et al (2005) os rendimento em teor de ésteres foram maiores na razão molar óleo:etanol superior a 1:9. Brandão et al (2006) avaliaram o rendimento de biodiesel, produzido com KOH como catalisador na concentração de 2%, em função da relação metanol:óleo, e indicou que os melhores resultados foram alcançados na relação molar 1:9,45. Já Lima et al. (2007) obteve rendimentos de 71,8% e 62,2% de biodiesel metílico e etílico de babaçu puro na transesterificação alcalina do óleo de babaçu, a temperatura ambiente, e atribuiu estes baixos rendimento à formação de sabão e perdas de biodiesel durante às etapas de purificação (lavagens). Santos (2008) avaliou a estabilidade térmica de biodiesel de babaçu, produzido pela rota metílica e pela rota etílica, e concluiu que possui propriedades adequadas como biocombustível, apresentando boa estabilidade térmica e oxidativa.

O licuri ou ouricuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) pertence à família Arecaceae, e é uma cultura de subsistência importante para a região do semiárido, sendo utilizada na alimentação humana e animal, além da comercialização de suas amêndoas. As folhas são utilizadas no artesanato para confecção de chapéus, bolsas, balaios, esteiras, dos coquinhos, são feitas bijuterias. A amêndoa é rica em óleo sendo constituída de aproximadamente 50% de óleo e também é rica em minerais como cálcio, magnésio, cobre, zinco, ferro, manganês e selênio, sendo excelente fonte para alimentação humana. O fruto do licuri é altamente calórico, composto principalmente por lipídeos e proteínas e a polpa rica em beta caroteno (CREPALDI et al., 2001). O teor de óleo da semente é alto, 67,6% (CABRAL et al, 2007) e estudos sobre o potencial do seu óleo como biocombustível tem sido realizados. Salles et al (2010) compararam a produção de biodiesel de licuri por catálise ácida ( $H_2SO_4$ ) e básica ( $CH_3ONa$  e  $NaOH$ ). Os melhores teores de ésteres foram obtidos em catálise básica e sua qualidade foi avaliada, estando de acordo com os parâmetros estabelecidos no país, levando os autores a indicarem seu uso como biocombustível.

A oiticica (*Licania rigida*, Benth.) pertence a família Chrysobalanaceae e a semente contem 54% de óleo em sua amêndoa, sendo muito utilizado na indústria de tintas, cosmética e de sabão. Seu óleo possui elevada acidez (23,6 mg/100 g KOH), assim Vieira et al (2010) avaliaram processos para a diminuição desta acidez, bem como investigou a transesterificação em meio ácido visando a produção de biodiesel. A relação álcool:óleo exerceu efeito significativo no processo de esterificação, apresentando um melhor resultado na proporção de

12:1, sendo que o ácido sulfúrico apresentou melhor rendimento que o metilsulfônico, com valores de conversão de 62,69% e 53,64%, respectivamente.

Há uma grande diversidade de vegetação a ser explorada, já que, por exemplo, muitas espécies de leguminosas foram identificadas como endêmicas do bioma da caatinga. Sua utilização está relacionada à medicina popular, exploração de madeira e como forrageiras (FERRAZ et al., 2006), porém pouco se sabe sobre o potencial biotecnológico para a produção de óleos combustíveis das leguminosas do semiárido.

Em geral, as sementes de leguminosas apresentam baixos teores de lipídios, pois segundo Sosulski et al (2006), em 704 amostras de leguminosas avaliadas a média da quantidade de lipídios foi de apenas 5,5%. Por outro lado, a soja e o amendoim estão entre as principais sementes oleaginosas no mundo, contendo óleos com teores entre 16 a 22% e 45-50%, respectivamente. Sasaki (2008) avaliou o teor de lipídios de oito espécies de leguminosae de ocorrência no cerrado brasileiro. Os teores oscilaram entre 0,24% e 13,14% e a composição química em ácidos graxos foi caracterizada por um padrão de predominância de ácido oleico e linoleico.

Pinho et al (2009) avaliou o teor e a composição química em ácidos graxos de óleos extraídos de oito espécies pertencentes a quatro famílias distintas (Bignoniaceae, Malpighiaceae, Celastraceae e Euphorbiaceae), que apresentaram elevados teores de óleo (20.2% a 46.4). Os óleos de *Anemopaegma laeve*, *Pyrostegia venusta* (Bignoniaceae) e *Serjania lethalis* (Sapindaceae), com concentrações elevadas de ácidos graxos monoinsaturados (ácido oleico e gadoleico) e baixos teores de ácido palmítico foram indicadas com potencial como biocombustível.

É importante destacar que espécies da família Sapindaceae apresentam sementes potencialmente produtoras de óleo (SANTOS et al., 2010). A espécie *Magonia pubescens* A St-Hil. é uma árvore com até 15 m de altura, conhecida como timbó, tingui, entre outros. Seus frutos tipo cápsula, globosos e amarronzados e as sementes planas são comumente utilizados em arranjos artesanais como flores secas. A casca do caule é utilizada para curar úlceras em cavalos e é ictiotóxica. A partir das sementes produz-se sabão caseiro utilizado em tratamentos capilares, contra a caspa e doenças de pele. Tem potencial ornamental e melífera. Encontra-se distribuída no Paraguai, Bolívia e Brasil (GUARIM NETO et al., 2000) e não existem relatos sobre seu aproveitamento como biodiesel.

*Dilodendron* Radlk. é um gênero de apenas três espécies, *D. bipinnatum* Radlk., *D. costaricense* (Radlk.) A Gentry & Steyerm. e *D. elegans* (Radlk.) A Gentry & Steyerm., sendo *Dilodendron bipinnatum* Radlk. principalmente encontrada em florestas secas

subequatoriais da América do Sul, no Brasil e áreas adjacentes, são árvores de 8 a 20 metros de altura (GENTRY e STEYERMARK, 1987). *D. bipinnatum* Radlk. é popularmente conhecida como mamoinha ou maria-pobre, suas folhas, cascas do caule e sementes são utilizados na medicina popular, a madeira como lenha e seu óleo iluminante, tem alto potencial ornamental, distribui-se no Caribe, Peru, Bolívia, Paraguai e Brasil (GUARIM NETO et al., 2000) e também não foram encontrados relatos sobre seu potencial como biodiesel.

Essas informações reforçam a idéia de conservação das espécies nativas, em vista de sua potencialidade biotecnológica e de recuperação de áreas degradadas. Para escolher uma fonte para biodiesel, é importante avaliar o custo de produção, a porcentagem de óleo na planta e suas características físico-químicas e a transformação de óleo por hectare (PINTO et al., 2005).

## REFERÊNCIAS

AL-ZUHAIR, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. **Biofuels, Bioprod. Bioref.**, v.1, p.57-66, 2007.

ALBUQUERQUE, G. A. de. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006, 100 p:Il. Dissertação (mestrado), UFPB/CCEN, João Pessoa, Paraíba, 2006.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PÉREZ, C.; RAMIREZ, A. I. Optimisation of Biodiesel production by Sunflower Oil Transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111-114, 2002.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p.786-791, 2009.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 9, p. 363-378, 2005.

BATHII, H.N.; HANIF, M.A.; QASIM, M.; ATA-UR-REHMAN. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**. v. 87, p.2961-2966, 2008.

BERCHMANS, H.J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1716-1721, 2008.

BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Topics in catalysis**. v. 27, p.1-4, 2004.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, artigos técnicos-científicos, 2006.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia. Brasília: Mapa/Acs, 160 p., 2009.

CABRAL, S. P.; PINHO, R. S.; FELIX, L. P. HARAND, W. Palmeiras Nativas – Fontes Promissoras para Óleo Vegetal, II Seminário Biodiesel Fonte de Energias das Oleaginosas em Pernambuco: Evolução do Cenário e Novas Perspectivas no Brasil, 2007.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132 p.II. Tese (doutorado), UFPB/CCEN, João Pessoa, PB, 2008.

CHRISTIE, W.W. **Gas chromatography and lipids**. Oil Press, Bridgwater, 1989.

CONCEIÇÃO, L. R. V. de. **Obtenção e caracterização de biodiesel a partir de óleo do jupati (*Raphia taedigera* Mart.)**. 2010. 90 p. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Bélem, Pará, 2010.

COSTA, T. C. e C.; ACCIOLY, L. J. de O.; OLIVEIRA, L. M. T.; OLIVEIRA, M. A. J. de; GUIMARÃES, D. P. Interação de fatores biofísicos e antrópicos com a diversidade florística na indicação de áreas para conservação do bioma caatinga. **Sociedade & Natureza**, v. 21, n. 1, p. 19-37, 2009.

COSTA, T.L. **Propriedades físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113fs. II. Dissertação (mestrado). Mestrado em Engenharia agrícola. Centro de Ciências e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB, 2006.

CREPALDI, I. C.; ALMEIDA-MURADIAN, L. B. de; RIOS, M. D. G.; PENTEADO, M. de V. C.; SALATINO, A. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revista Brasileira de Botânica**, v. 24, n. 2, p. 155-159, 2001.

**Dados estatísticos**. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em 23 de março de 2011, às 10:20.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado de óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006. 122 p. Dissertação (mestrado) \_ Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2006.

DIAS, G. L. da S. Um desafio novo: o biodiesel. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 179-183, 2007.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel**, 87, 3572-3578, 2008.

FARIAS, M. F. de. **Avaliação do comportamento termoanalítico e oxidativo do biodiesel de mamona**. 2006. 83 f:Il. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, UFRN. Natal, RN, 2006.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005a.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO,A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola**, v.62, n.3, p. 291-295, 2005b.

FERRAZ, J. S. F.; ALBUQUERQUE, U. P. de; MEUNIER, I. M. J. Valor de uso e estrutura da vegetação lenhosa às margens do riacho do Navio, Floresta, PE, Brasil. **Acta bot. bras.** 20(1): 125-134. 2006.

FIGUEIRÔA, J. M. de; ARAÚJO, E. de L.; PAREYN, F. G. C.; CUTLER, D. F.; GASSON, P.; LIMA, K. C. de; SANTOS, V. F. dos. Variações sazonais na sobrevivência e produção de biomassa de *Caesalpinia pyramidalis* Tul. Após corte raso e implicações para o manejo da espécie. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.32, n.6, p.1041-1049, 2008

FONSECA, M.R.M. da. **Química: química orgânica**. São Paulo: FTD, 1992, 367 p.

GUARIM NETO, G.; SANTANA, S. R.; SILVA, J.V.B.da. Notas etnobotânicas de espécies de Sapindaceae Jussieu. **Acta bot. Bras.**, v.14, n.3, p.327-334, 2000.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **JAOCS**, v. 83, n. 10, p.823-833, 2006.

LACERDA, F. B.; SILVA, F. C.; MELO, C. K.; BRANDÃO, K. S. R.; CARDIAS, H. T. C. Otimização das condições reacionais do processo de produção de biodiesel etílico a partir do

óleo de babaçu (*Orbignya martiana*). Encontro Nacional dos estudantes de Química, São Luís, 2005.

LAI, C.-C.; ZULLAIKAH, S.; RAMJAN, V.; JU, Y.-H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p.331-337, 2005.

Leilão de Biodiesel garantirá mistura B5 no 1º trimestre de 2011. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/spg/noticias/lista\\_destaque/destaque\\_0028](http://www.mme.gov.br/spg/noticias/lista_destaque/destaque_0028). Acesso em 22 de março de 2011.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, 30: 600, 2007.

LÔBO, I. P. ; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOUZEIRO, H. C. **Determinação de glicerina livre em biodiesel utilizando métodos de análises espectrofotométrico e cromatográfico CG-DIC**. 2006. 53 f. Dissertação (mestrado), UFMA. São Luís, MA, 2006.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.

MACEDO, G.A.; MACEDO, J.A. Biodiesel: produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biociência**, v. 32, p. 38-46, 2004.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Review**, v.11, p. 1300-1311, 2007.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e Ásia. **Rev. Bras. Polít. Int.**, v.51, n.2, p. 60-79, 2008.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MILINSKI, M.C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal.** 2007. 118 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

MILINSKI, M.C.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J.V.; OLIVEIRA, C.C.de; SOUZA, N.E. Comparative Analysis of eight esterification methods in the quantitative determination of vegetable oil fatty acid methyl esters (FAME). **Journal Brazilian Chemistry Society**, v.19, n. 8, p.1475-1483, 2008.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, p. 2470-2483. 2006.

MINOWA, T; SAWAYAMA, S. Anovel microalgal system for energy production with nitrogen cycling. **Fuel**, v. 78, p. 1213-1215, 1999.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZECHEZHAIN, N. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p.825-834, 2009.

NAIK, M.; MEHER, S. N.; NAIK, L. M. das. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p.354-357, 2008.

PINHO, A. C.; GUARIERO, L. L. N.; REZENDE, J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: na overview. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6114-6117, 2009.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA 2006-2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia, 2 ed. rev. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 110 p., 2006.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RODAL, M. J. N.; SAMPAIO, E. V. S. B. A vegetação do bioma caatinga. *In: Vegetação e Flora da Caatinga*. SAMPAIO, E. V. S. B.; GIULLIETTI, A. M.; VIRGÍNIO, J.; GAMARRA-ROJAS, C. F. L. (Editores). Recife: Associação das plantas do Nordeste – APNE, Centro Nordestino de Informações sobre Plantas – CNIP, p. 11-23, 2002.

ROQUE, A. A.; ROCHA, R. M.; LOIOLA, M. I. B. Uso e diversidade de plantas medicinais da caatinga na comunidade rural de Laginhas, município de Caicó, Rio Grande do Norte (Nordeste do Brasil). **Revista Brasileira Plantas Medicinas**, v. 12, n. 1, p. 31-42, 2010.

ROSENFELD, J.M. Application of analytical derivatizations to the quantitative and qualitative determination of fatty acids. **Analytica Chimica Acta**, v. 465, p. 93-100, 2002.

SAMPAIO, E. V. S. B. Uso de plantas da caatinga. *In: Vegetação e Flora da Caatinga*. SAMPAIO, E. V. S. B.; GIULLIETTI, A. M.; VIRGÍNIO, J.; GAMARRA-ROJAS, C. F. L.

(Editores). Recife: Associação das plantas do Nordeste – APNE, Centro Nordestino de Informações sobre Plantas – CNIP, p. 49-90, 2002.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino.** 2010. 183 f. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, UFRN. Natal, Rio Grande do Norte, 2010.

SANTOS, J. R. de J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias** . 2008. 103f . Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Química , UFPB/CCEN , João Pessoa, PB. 2008.

SANTOS, N. A. dos. **Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*).** 2008. 129 p. Dissertação (mestrado), UFPB/CCEN, João Pessoa, Paraíba, 2008.

SASAKI, M. **Lipídios, carboidratos, proteínas de sementes de leguminosas do cerrado.** 2008. 75 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Botânica. Instituto de Biociências da USP. 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v.22, n.1, p.99-103, 1999.

SOLER, M. P.; MUTO, E. F.; VITALI, A. A. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 27: 717, 2007.

VIEIRA, J. M. A.; FILHO, J. G. de A. P.; STRAGEVITCH, L.; SILVA, K. C. de L.; BRITO, J. Z. de. Caracterização físico-química e reológica do óleo de oiticica para produção de biodiesel. IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB – 2010.

VISENTAINER, J.V.; FRANCO, M.R.B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, 120 p., p. 44, 2006.

ZHANG, J.; JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8995-8998, 2008.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 80, n. 4, p. 367-371, 2003.

## CAPÍTULO 1

**ESPÉCIES DO SEMIÁRIDO BAIANO COMO FONTE PARA BIODIESEL: TEOR DE ÓLEO DAS SEMENTES E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS.**

Maiara de Souza Nunes-Ávila; Angélica Maria Lucchese; Domingos Cardoso; Luciano Paganucci de Queiroz; Aristóteles Góes-Neto

**RESUMO**

A região semiárida do Estado da Bahia é caracterizada por períodos de seca prolongados e extensas áreas já antropizadas, muitas espécies de plantas tem potencial de produção de óleos, mas são pouco conhecidas. O presente trabalho determina o conteúdo de óleo e perfil de ácidos graxos de sementes de 26 espécies da caatinga, das famílias Leguminosae, Myrtaceae, Rubiaceae, Rutaceae, Celastraceae, Chrysobalanaceae e Sapindaceae. Os óleos das sementes foram extraídos em aparelho Soxhlet e o perfil de ácidos graxos foi identificado por CG-EM. O teor de óleo das sementes coletadas foi baixo, somente as espécies de Sapindaceae apresentaram elevado teor de óleo, acima de 25%. Quanto ao perfil de ácidos graxos, na família Leguminosae, as espécies do mesmo gênero foram similares, mas entre gênero e subfamílias houve diferença e os ácidos graxos mais constantes foram C16:0, C18:1n-9 e C18:2n-6. Os gêneros da família Sapindaceae foram diferentes em suas composições, a maioria dos ácidos graxos é monoinsaturado e possui altos teores de ácidos graxos incomuns como ácido vacênico, ácido paulínico e ácido gondóico; essas espécies foram apontadas como promissoras para estudos posteriores de produção de biodiesel a partir de seus óleos.

**Palavras-chaves:** ácidos graxos, óleos, biodiesel, Sapindaceae, Leguminosae.

**ABSTRACT**

The semiarid region of the State of Bahia is characterized by low and irregular rainfall along the year and extensive antropized areas. This region harbours many oleaginous plant species that can be potentially used sources of biodiesel. The present work determined the oil content and fatty acids profile of 26 plant species (Families: Leguminosae, Myrtaceae, Rubiaceae, Rutaceae, Celastraceae, Chrysobalanaceae and Sapindaceae) of Caatinga. Seed oils were extracted in Soxlet and fatty acids profile was identified by MS-GC. The content of seed oils were usually low, except for Sapindaceae species (> 25%). Fatty acids profiles were similar among species of the same genera, but different among species from different genera in Leguminosae: C16:0, C18:1n-9 e C18:2n-6 were the most frequent fatty acids. Sapindaceae species exhibited different fatty acids profiles: most of the fatty acids are monoinsaturated with high contente of unusual fatty acids such as vaccenic, paulinic and gondoic. These Sapindaceae species were suggested as promising taxa for biodiesel production from these seed oils.

**Key words:** fatty acids, oils, Biodiesel, Sapindaceae, Leguminosae

## 1.1 INTRODUÇÃO

No Brasil são encontradas diversas fontes de oleaginosas, como o amendoim, abacate, andiroba, coco, gergelim, pinhão manso, linhaça, macaúba, buriti, nabo forrageiro, pequi, dentre outras. A soja, com teor de óleo na semente em torno de 20%, é responsável por 90% da produção de óleo nacional (PINTO et al., 2005). Outras fontes como mamona, com 20% de óleo nos grãos, girassol, 42-45% de óleo, babaçu, 60-68% de óleo na amêndoa, dendê, com 26% e algodão, em torno de 19% de óleo nos grãos são outras plantas produtoras de óleos cultivadas principalmente pela agricultura familiar, sendo assim, o país tem forte potencial produtor de biodiesel (BRASIL, 2009).

A região semiárida é predominante no Nordeste do Brasil e é caracterizada pelo clima com períodos de seca prolongados e extensas áreas antropizadas. A vegetação nativa é utilizada pela população para sua subsistência, principalmente para atividades extrativistas (SAMPAIO, 2002). A diversidade genética da caatinga e seu potencial para a indústria ainda são pouco conhecidos, o que torna estudos sobre identificação de plantas oleaginosas e seus valores de uso são de grande importância para a região e para o país.

Os óleos vegetais obtidos das sementes são constituídos principalmente pelos triglicerídeos, formados por ácidos graxos esterificados na molécula de glicerol. Os ésteres de ácidos graxos separados da molécula de glicerol pelo processo de transesterificação podem ser utilizados como combustível, o biodiesel. A estrutura e distribuição dos ácidos graxos como grau de saturação, insaturação, número, posição e configuração *cis/trans* das duplas ligações ou presença de grupos funcionais variam de acordo com a espécie vegetal e influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas do combustível (CHRISTIE, 1989; MA e HANNA, 1999; BARNWAL e SHARMA, 2005).

As propriedades do combustível que estão relacionadas ao perfil de ácidos graxos incluem o tempo de ignição, calor de combustão, fluxo a frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubricidade (KNOTHE, 2005). Assim, a análise de ácidos graxos realizada por cromatografia fornece informações prévias sobre a qualidade do óleo e seus possíveis usos.

A cromatografia gasosa é uma técnica bastante utilizada para analisar a composição de ácidos graxos em triglicerídeos, como estes são pouco voláteis, há a necessidade de convertê-los em ésteres de ácidos graxos (FARKAS et al., 2008). Os ácidos graxos encontrados em

óleos vegetais geralmente possuem cadeias de 8 a 24 átomos de carbono, ácidos graxos saturados com 14, 16 e 18 átomos de carbono e de 1 a 3 duplas ligações (CHRISTIE, 1989).

O presente trabalho caracteriza o teor de óleo e o perfil de ácidos graxos de 26 espécies pertencentes às famílias Leguminosae, Myrtaceae, Rubiaceae, Rutaceae, Celastraceae, Chrysobalanaceae e Sapindaceae que ocorrem na região semiárida do Estado da Bahia e relaciona esses dados com o potencial para a produção de biodiesel.

## 1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 1.2.1 COLETA DE SEMENTES

As coletas das sementes foram realizadas em municípios inseridos na região semiárida da Bahia, ao Oeste e Norte do Estado e Chapada Diamantina (Figura 1), em períodos de florescimento e frutificação de plantas, de acordo com dados fornecidos pelas coletas do Herbário da Universidade Estadual de Feira de Santana (HUEFS). As coletas se estenderam de 2007 até 2010, na busca por uma variedade maior de espécies. Foram coletados frutos maduros de um número variado de plantas, conforme a disponibilidade nos locais.

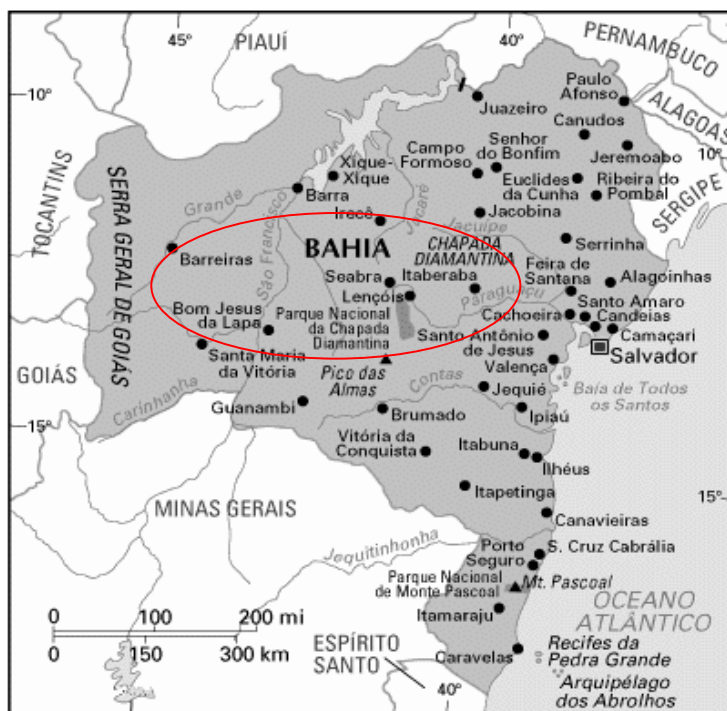


Figura 1. Mapa do Estado da Bahia. Fonte: [www.viagemdeferias.com/mapa/bahia.gif](http://www.viagemdeferias.com/mapa/bahia.gif) Acesso em 28 de janeiro de 2010.

**Tabela 1.** Lista de espécies coletadas no semi-árido baiano e as respectivas épocas de coleta.

Espécie	Local de coleta	Data de coleta	Número de registro do herbário
<b>Subfamília</b>			
<b>Caesalpinioideae</b>			
<i>Bauhinia longifolia</i> Bong.	Feira de Santana	Maio/2007	132659
<i>Caesalpinia pyramidales</i> Tul. Melo	Feira de Santana	Maio/2007	148072
<i>Caesalpinia pulcherrima</i> L.	Feira de Santana	Maio/2007	151585
<i>Caesalpinia</i> sp	Feira de Santana	Maio/2010	
<i>Copaifera langsdorffii</i> Desf.	Palmeiras	Junho/2010	123728
<i>Hymenaea courbaril</i> L.	Palmeiras	Junho/2007	123725
<i>Senna martiana</i> H.S. Irwin&Barneby	Feira de Santana	Abril/2007	176007
<i>Senna acuruensis</i> (Benth) H.S.Irwin&Barneby	Feira de Santana	Abril/2007	150005
<b>Subfamília Mimosoideae</b>			
<i>Calliandra calycina</i> Benth.	Lençóis	Junho/2007	123720
<i>Leucaena leucocephala</i> (Lam.) de Wit. Chamusca	Feira de Santana	Junho/2007	148537
<i>Piptadenia adiantoides</i> (Spreng.) Macbr.	Lençóis	Junho/2007	160874
<i>Prosopis juliflora</i> (Sw.) DC.	Palmeiras	Setembro/2009	160879
<i>Stryphnodendron rotundifolium</i> Mart.	Palmeiras	Setembro/2009	160878
<b>Subfamília Papilionoideae</b>			
<i>Centrosema coriacea</i> Benth	Lençóis	Setembro/2009	160876
<i>Dioclea grandifolia</i>	Feira de Santana	Junho/2007	123719
<i>Dioclea violaceae</i>	Palmeiras	Junho/2007	123724
<i>Lonchocarpus</i> sp.		Janeiro/2009	
<i>Poupartia punctata</i> (Willd.) Desv	Itaberaba	Agosto/2009	121185
<b>Família Celastraceae</b>			
<i>Maytenus mucugensis</i> R.M.Carvalho- Okano	Lençóis	Junho/2007	123721

<b>Família Chrysobalanaceae</b>			
<i>Hirtella racemosa</i>	Mucugê	Julho/2009	147591
<b>Família Myrtaceae</b>			
<i>Eugenia dysenterica</i>	Barreiras	Outubro/2009	160872
<b>Família Rubiaceae</b>			
<i>Palicourea</i> sp	Lençóis	Junho/2007	123722
<b>Família Rutaceae</b>			
<i>Almeideia rubra</i>	Rui Barbosa	Junho/2007	91955
<b>Família Sapindaceae</b>			
<i>Dilodendron bipinnatum</i>	Barreiras	Setembro/2007 Outubro/2009	160869
<i>Magonia pubescens</i>	Barreiras	Outubro/2009 Outubro/2010	160871
<i>Paullinia racemosa</i> Warwa	Feira de Santana	Maio/2007	162442

Após a coleta, as sementes foram separadas de impurezas, secas à sombra e levadas para laboratório (LAPRON - Laboratório de Química de Produtos Naturais e Bioativos) para posterior trituração, determinação da umidade e extração.

Os vouchers das espécies coletadas foram depositados no Herbário da Universidade Estadual de Feira de Santana (HUEFS) para identificação botânica.

### 1.2.2 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO ÓLEO

As sementes maiores e mais duras foram trituradas em moinho, as sementes menores foram trituradas em liquidificador industrial. O material triturado foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas, pesado e colocado em cartuchos de forma cilíndrica, feitos com papel filtro e em triplicata. O cartucho foi transferido para um extrator do tipo Soxhlet (Figura 2). O conjunto composto por balão, condensador de bolas e extrator foi colocado sobre uma manta aquecida. O solvente utilizado foi o n-hexano de pureza analítica.

O sistema permaneceu em refluxo por um período de oito horas. O solvente foi removido sob destilação a pressão reduzida com o auxílio de um rotaevaporador e banho-maria, mantendo a temperatura entre 50 e 60<sup>o</sup> C (Figura 3).

Os óleos foram armazenados em frascos âmbar, colocados em dessecador até atingir peso constante e mantidos em geladeira, para evitar oxidação. O resultado (teor % de óleo) foi expresso pela relação percentual de massa de óleo em relação ao peso seco de sementes.

### 1.2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO FIXO

Os triacilgliceróis dos óleos foram transesterificados seguindo o método 5509 descrito pela ISO, 1978 (ISO) (MILINSKI, 2007) (Figura 4), por meio do seguinte procedimento: em um tubo de ensaio pesou-se aproximadamente 1,0 g de óleo, adicionou-se 10,0 mL de n-heptano e agitou-se. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de solução NaOH 2,0 mol/L em metanol e agitado por 20 segundos em agitador vortex. O conteúdo do tubo foi colocado em funil de separação (Figura 5). Após a separação de fases, o sobrenadante foi coletado para posterior análise por cromatografia gasosa.

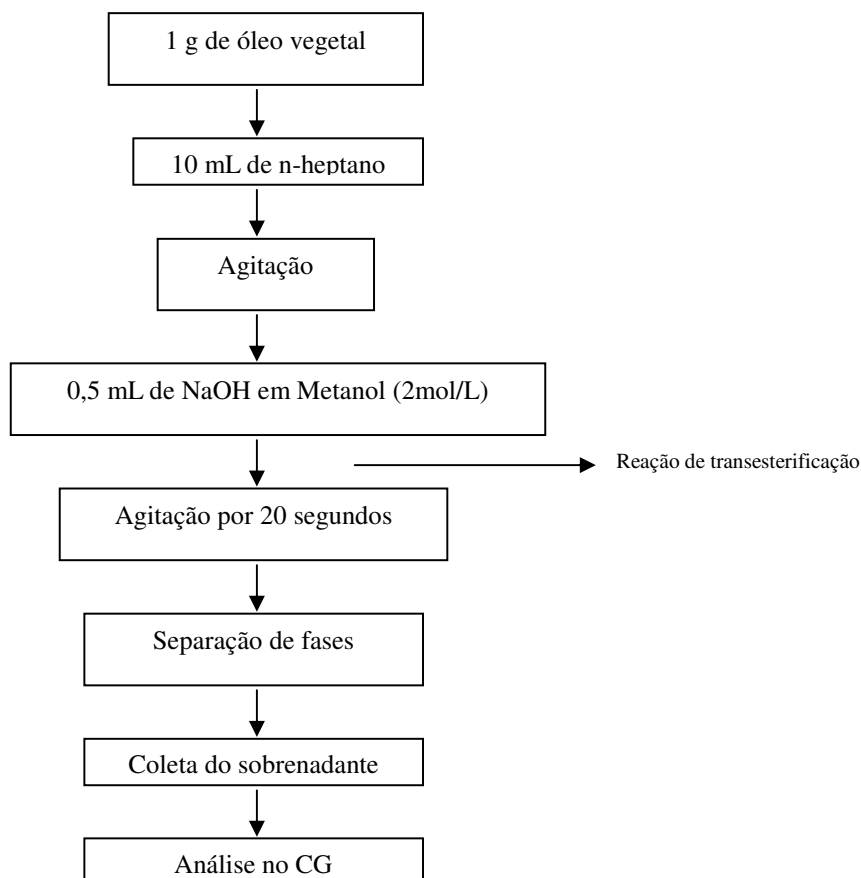


Figura 4. Fluxograma do método de transesterificação descrito pela ISO, 1978 (ISO).

#### 1.2.4 ANÁLISE DOS ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (EMAGS).

A análise cromatográfica foi conduzida em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG/EM) da marca SHIMADZU, modelo QP2010, utilizando coluna capilar WCOT de sílica fundida (dimensões: 30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ L), tendo como fase estacionária CP-Sil 5CB/MS, injeção manual e em um cromatógrafo a gás acoplado a detector de ionização de chama (CG/DIC), marca VARIAN, modelo CP-3380, injetor do tipo split.

As melhores condições de resolução foram verificadas nas seguintes condições operacionais: 150<sup>0</sup> C por 2 minutos; velocidade de aquecimento 5 <sup>0</sup>C/min até 190 <sup>0</sup>C, mantida por 5 minutos, velocidade de aquecimento 4 <sup>0</sup>C/min até 240 <sup>0</sup>C permanecendo por 20 minutos; temperatura do injetor: 220 <sup>0</sup>C, temperatura de interface: 260 <sup>0</sup>C, gás de arraste: hélio, com fluxo de 1 mL/min, A divisão da amostra foi de 1/100.

As injeções foram feitas em triplicata e o volume injetado foi de 0,2  $\mu$ L. As áreas dos picos dos EMAGs foram determinadas no software versão 3.2.6.C no CG/DIC, pelo método da normalização.

Os EMAGs foram identificados por comparação dos espectros de massas dos picos do cromatograma de íons totais obtido com os da biblioteca do equipamento (NIST 107), bem como por comparação dos tempos de retenção com padrões autênticos.

Os índices de saponificação, de iodo e número de cetano foram calculados empiricamente segundo as equações abaixo e foram utilizados para atender as especificações dos padrões de biodiesel dos Estados Unidos, Alemanha e Europa, segundo Azam et al. (2005):

$$IS = \sum(560 \times A_i)/MW_i, (1)$$

$$II = \sum(254 \times D \times A_i)/MW_i, (2)$$

Onde: IS – índice de saponificação,  $A_i$  – porcentagem, D – número de ligações duplas e  $MW_i$  é a massa molecular de cada componente.

$$NC = 46,3 + 5458/IS - 0,225 \times II. (3)$$

### 1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram coletadas sementes de 07 (sete) famílias de ocorrência na região do semiárido da Bahia: Leguminosae (18 espécies), Celastraceae (01 espécie), Chrysobalanaceae (01

espécie), Myrtaceae (01 espécie), Rubiaceae (01 espécie), Rutaceae (01 espécie) e Sapindaceae (3 espécies). O teor de óleo extraído das sementes e a composição química média dos ácidos graxos das espécies da família Leguminosae estão listados na Tabela 2 e das demais famílias na Tabela 3.

Os óleos fixos foram obtidos com teores que variaram de 0,5 a 34,2%. Foram identificados 15 ácidos graxos com cadeias carbônicas contendo entre 14 e 24 átomos de carbono, dos quais os ácidos saturados palmítico e esteárico, e o ácido insaturado oleico foram comuns, em proporções variadas, a todas as espécies avaliadas.

Nas espécies da família Leguminosae os óleos foram obtidos com teores inferiores a 20%, teor considerado baixo quando se objetiva produzir biodiesel. Na maioria dos casos as espécies do mesmo gênero apresentaram perfil de ácidos graxos similares, com algumas exceções, como pode ser verificado na tabela 2 para os gêneros *Caesalpinia*, *Senna* e *Dioclea* pertencentes a família Leguminosae. No gênero *Caesalpinia*, por exemplo, os óleos têm perfil predominantemente insaturado, com teores entre 58 e 71%, principalmente composto por ácido linoléico e seguido pelo ácido oléico e quanto aos ácidos graxos saturados, o predominante foi o palmítico.

Os ácidos graxos predominantes nos óleos das sementes das espécies do gênero *Senna* foram os de cadeia saturada, 69% para *Senna martiana* e 77% para *Senna acuruensis*. Os ácidos majoritários foram o ácido palmítico, seguido do ácido esteárico e em menores quantidades o ácido mirístico. O ácido oléico foi o ácido graxo insaturado presente em maior quantidade.

*Dioclea grandiflora* e *D. violacea* apresentaram perfis de ácidos graxos semelhantes e caracterizados por altos teores de insaturação, entre 51 e 60%, principalmente pela presença do ácido oléico, entre 45 e 50%. O ácido palmítico foi o principal ácido saturado, e as diferenças se basearam na presença de ácidos pouco comuns, como o ácido gondóico e ácido *cis*-vaccênico em *Dioclea grandiflora*.

Na subfamília Caesalpinioideae, as plantas coletadas apresentaram diferenças em seu perfil geral de ácidos graxos, as espécies do gênero *Caesalpinia* e a espécie *Hymenaea* sp. foram semelhantes quanto ao grau de insaturação mais elevado, porém na espécie *Hymenaea* sp. o ácido graxo predominante foi o ácido oléico, diferente da *Caesalpinia* que apresentou elevado teor de ácido linoléico. As espécies *Bauhinia* sp., *Copaifera* sp., *Senna martiana* e *S. acuruensis*, apresentaram elevado teor de ácidos saturados, principalmente de ácido palmítico, seguido do ácido esteárico e o ácido oléico foi o ácido insaturado predominante.

O perfil de ácidos graxos da maioria das espécies da subfamília Mimosoideae foi similar, principalmente nas espécies *Leucaena leucocephala* e *Piptadenia muniliformes*, com elevados teores dos ácidos saturados palmítico, esteárico e mirístico. A espécie *Stryphnodendron rotundifolium* apresentou perfil bem equilibrado quanto à saturação e insaturação de ácidos graxos, mas houve predominância do ácido oléico.

As espécies da subfamília Papilionoideae apresentaram maior percentual de ácidos graxos insaturados, exceto a espécie *Poiretia punctata*. Os ácidos graxos polinsaturados linoléico (24%) e linolênico (45%) foram majoritários na espécie *Lonchocarpus* sp. e são os mais comumente encontrados em óleos vegetais. A presença elevada desses ácidos pode desencadear o processo oxidativo nos óleos, em condições indesejadas, diminuindo o tempo de conservação da matéria-prima.

Na família Leguminosae (Fabaceae), os ácidos graxos saturados que predominaram foram o ácido palmítico e o ácido esteárico, e entre os ácidos insaturados estão o ácido oléico, linoléico e em algumas vezes o ácido linolênico. Foi interessante verificar a presença de um ácido graxo pouco comum e característico de algumas espécies da família Sapindaceae, o ácido *cis*-vacênico em cerca de 60% das espécies estudadas (AICHHOLZ et al., 1997).

O alto teor de ácidos graxos insaturados é comum na família Leguminosae e de suas subfamílias (BAGCÍ e SAHIN, 2004). O óleo de sementes de *Copaifera langsdorfii* (Desf.) Kuntze, por exemplo, revelou a presença majoritária de ácido linoléico, seguido do ácido oléico e em terceiro lugar o ácido palmítico, o teor de polinsaturados foi 45,3%, diferente da espécie de *Copaifera* estudada neste trabalho que apresentou alto teor de ácidos graxos saturados, o teor de monoinsaturados foi 32,3% e 22,4% de saturados (STUPP et al., 2007).

O extrato hexânico de sementes de *Copaifera officinalis* L. (VEIGA JUNIOR et al., 2007) apresentou maior teor de ácidos saturados, principalmente ácido palmítico, seguido do ácido insaturado oléico e do ácido saturado esteárico e como constituintes minoritários foram encontrados ácido decanóico, ácido eicosanóico, ácido docosanóico e lignocérico, perfil semelhante foi encontrado no óleo da semente de *Copaifera* sp. coletada no semiárido baiano.

O óleo de soja (*Glycine max*), leguminosa produtora de óleo mais conhecida, apresentou teor elevado de ácido linoléico, seguido pelo ácido oléico e ácido palmítico, mas já o ácido linolênico encontra-se em pequenas quantidades (MARTIN et al., 2008) e essas propriedades caracterizam o biodiesel de soja como adequado para ser utilizado em motores de ciclo diesel.

O trio de ácidos graxos linoléico-palmítico-oléico parece ser o mais abundante na família das leguminosas, como observado por Bagcín e Sahin (2004) e como foi mostrado na Tabela 2.

O ácido palmitoléico (C16:1) foi encontrado em pequenas quantidades em algumas espécies, como *Caesalpinia* sp., *Hymenaea* sp. e *Dioclea violacea*.

As espécies das famílias Celastraceae, Chrysobalanaceae, Myrtaceae, Rubiaceae e Rutaceae, *Maytenus mucugensis*, *Hirtella racemosa*, *Eugenia dysenterica*, *Palicourea* sp. e *Almeideia rubra*, apresentaram perfil qualitativo de ácidos graxos semelhante. O trio ácido palmítico/ácido oleico/ácido esteárico foi predominante em todas as espécies, mas em quantidades relativas distintas, pois em *Palicourea* sp e em *Almeideia rubra*, o teor de ácido oléico foi inferior ao do ácido palmítico. No que se refere a outros ácidos *Eugenia dysenterica* também apresenta pequena quantidade de ácido palmitoléico, em *Hirtella racemosa*, a presença de ácido linoléico foi detectada e em *Palicourea* sp, o ácido gondóico foi encontrado. Com relação ao teor de óleo cabe destacar apenas a espécie *Hirtella racemosa* cujas sementes apresentaram um teor de óleo mais elevado (20,20%), pois em todas as demais a produção de óleo é de baixa relevância.

Já as espécies da família Sapindaceae estudadas apresentaram um teor mais elevado de óleo em suas sementes (entre 26,56 e 34,21%) e com diferenças em suas composições de ácidos graxos, quando comparados as espécies estudadas das demais famílias. A maioria dos ácidos graxos presentes são monoinsaturados, com destaque para ácido oléico, ácido vacênico (principalmente em *Magonia pubescens*), ácido paulínico (*Paullinea* sp) e ácido gondóico (*Dilodendron bipinnatum*).

Espécies de Sapindaceae anteriormente estudadas também apresentaram alto teor de ácidos eicosanóicos e eicosenóicos incomuns, como o *cis*-13-eicosenóico (ácido paulínico) e *cis*-11-octadecenóico (ácido vacênico) (AICHHOLZ et al., 1997; AVATO et al., 2003). O ácido vacênico normalmente ocorre em baixas concentrações em óleos de sementes (SPITZER, 1996, AVATO et al., 2003). Já o ácido paulínico é raramente encontrado no reino vegetal, mas foi identificado em óleos de sementes de *Sapindus trifoliatus* e *Paullinea elegans*. Assim o elevado teor de ácidos graxos incomuns pode ter significância quimiotaxonômica para a família, revelando a maior ou menor distância entre espécies relacionadas (SPITZER, 1996). A espécie *Paullinea* sp estudada apresentou elevado teor de ácido paulínico, em torno de 50%, diferente da espécie *Paullinea cupana*, que apresentou o ácido oléico como mais abundante, seguido do ácido *cis*-vacênico e em terceiro o ácido paulínico, com 11,6% (AVATO et al., 2003). Outros estudos, como de Aburra et al. (1992)

sobre variações de ácidos graxos em Sapindaceae revelam que o ácido graxo monoinsaturado C20:1 é o mais abundante nos óleos dessas sementes, alcançando 69% em *Serjania perulaceae*, porém o trabalho não descreve a posição da dupla ligação.

O ácido graxo saturado de maior abundância em Sapindaceae foi o ácido araquídico, especialmente na espécie *Dilodendron bipinnatum*, cujo valor foi de 28%. O ácido araquídico geralmente é encontrado em pequenas quantidades nos óleos de sementes, Spitzer (1996) encontrou valores de 2,7, 4,0 e 9,8 % em *Cardiospermum grandiflora*, *Paullinea meliaefolia* e *Urvillea uniloba*, todas da família Sapindaceae. Em *Paullinea cupana* var. *sorbilis* (Mart.) Ducke, foram encontrados apenas traços (AVATO et al., 2003).

**Tabela 2.** Distribuição de ácidos graxos em óleos extraídos de sementes de espécies da família Leguminosae do semiárido da Bahia

Espécie	% óleo	14:0*	16:1n-7	16:0	18:2n-6	18:3n-3	18:1n-9	18:1n-7	18:0	20:1n-9	20:0	22:0	24:0	Outros**	AGI	AGS
<b>Subfamília Caesalpinioideae</b>																
<i>Bauhinia sp.</i>	0,52			42,18			17,02		26,19		3,33	1,27	0,84	9,17	17,02	73,81
<i>Caesalpinia pyramidales</i>	12,70			16,67	53,62		11,64		8,40		1,85	0,89		6,93	67,11	27,71
<i>Caesalpinia pulcherrima</i>	1,71			17,40	44,52		9,59	4,35	8,91		1,05			14,18	58,46	27,36
<i>Caesalpinia sp</i>			0,42	13,79	62,64		5,61	2,66	8,75		1,75	0,59	0,39	3,4	71,33	25,27
<i>Copaifera sp</i>	1,0			26,75			23,87		9,51		5,00	9,51	5,42	19,94	23,87	56,19
<i>Hymenea sp.</i>	1,28		3,11	11,92	17,65		57,96	2,59	1,88			1,82		1,30	81,31	13,74
<i>Senna martiana</i>	4,98	5,51		36,27			12,95	2,43	27,78					15,06	15,43	69,56
<i>Senna acuruensis</i>	4,92	3,76		36,57			14,83	2,97	37,00					4,87	17,8	77,33
<b>Subfamília Mimosoideae</b>																
<i>Calliandra sp</i>	5,97			39,79			12,70		30,54		6,54	1,27		9,16	12,7	78,14
<i>Leucaena leucocephala</i>	8,53	4,18		34,88			13,11	1,85	38,63					9,2	14,95	77,69
<i>Piptadenia muniliformes</i>	14,04	4,72		31,77			16,94	1,85	32,89					11,83	18,79	69,38
<i>Prosopis juliflora</i>	0,50			13,24	34,66		33,96	0,77	7,43	0,57	3,73	2,19		3,35	69,95	26,59
<i>Stryphnodendron rotundifolium</i>	0,50			20,10	12,80		30,74		10,30					26,06	43,54	30,04
<b>Subfamília Papilionoideae</b>																
<i>Centrosema coriácea</i>	0,42			9,11	32,54		37,52	3,9	1,55	3,37	1,41		5,14	5,46	77,33	17,21
<i>Dioclea grandiflora</i>	0,78			15,63			50,25	1,09	3,00	9,14		5,54	1,15	13,4	60,48	25,22
<i>Dioclea violaceae</i>	0,73		1,54	19,92	6,27		45,47		4,66			3,18	4,42	14,54	51,74	39,97
<i>Lonchocarpus sp.</i>	10,30			17,84	24,37	45,11	0,75		6,98	0,28	1,22	1,07	0,59	1,79	70,51	27,7
<i>Poiretia punctata</i>	6,60	4,43		31,13			22,36	3,72	27,01					11,35	26,08	62,57

\* Nomes comuns: 14:0 (Ácido mirístico), 16:1n-7 (Ácido palmitoléico), 16:0 (Ácido palmítico), 18:3n-3 (Ácido linolênico), 18:2n-6 (Ácido linoléico), 18:1n-9 (Ácido oleico), 18:1n-7 (Ácido vacênico), 18:0 (Ácido esteárico), 20:1n-9 (Ácido gondoico), 20:0 (Ácido araquídico), 22:0 (Ácido behênico), 24:0 (Ácido lignocérico) \*\* Constituintes não identificados.

Tabela 3. Distribuição de ácidos graxos (%) em óleos extraídos de sementes de espécies do semi-árido da Bahia das famílias Celastraceae, Myrtaceae, Rubiaceae, Rutaceae e Sapindaceae

Espécie	% óleo	14:0*	16:1n-7	16:0	18:2n-6	18:1n-9	18:1n-7	18:0	20:1n-9	20:1n-11	20:0	22:2n-9	22:0	24:0	Outros**	AGI	AGS
<b>Família Celastraceae</b>																	
<i>Maytenus mucugensis</i>	11,55			45,95		20,71		10,20	6,15						16,99	26,86	56,15
<b>Família Chrysobalanaceae</b>																	
<i>Hirtella racemosa</i>	20,20			16,25	4,44	5,79		14,64							58,88 <sup>1</sup>	10,23	30,89
<b>Família Myrtaceae</b>																	
<i>Eugenia dysenterica</i>	0,81		3,55	33,88		40,34		6,77							15,46	43,89	40,65
<b>Família Rubiaceae</b>																	
<i>Palicourea</i> sp	3,92			36,26		41,04	0,65	8,68							13,37	41,69	44,94
<b>Família Rutaceae</b>																	
<i>Almeideia rubra</i>	13,33			23,82		40,51		14,50							21,17	40,51	38,31
<b>Família Sapindaceae</b>																	
<i>Dilodendron bipinnatum</i>	34,21	0,09		6,41	1,28	22,88	0,87	4,65	31,00	0,11	28,00	0,65	1,70	0,19	2,20	56,76	41,04
<i>Magonia pubescens</i>	29,37		6,24	7,71	4,77	21,46	23,82	2,04	6,30	3,85	9,01	0,98	5,95	3,26	4,61	67,42	27,97
<i>Paullinia</i> sp	26,56		2,20	1,76		4,00	9,82	0,66	10,25	50,10	4,24	2,74			14,23	78,51	6,66

\* Nomes comuns: 14:0 (Ácido mirístico), 16:1n-7 (Ácido palmitoléico), 16:0 (Ácido palmítico), 18:2n-6 (Ácido linoléico), 18:1n-9 (Ácido oleico), 18:1n-7 (Ácido vacênico), 18:0 (Ácido esteárico), 20:1n-9 (Ácido gondoico), 20:1n-11 (Ácido paulínico), 20:0 (Ácido araquídico), 22:2n-9 (Ácido erúcico), 22:0 (Ácido behênico), 24:0 (Ácido lignocérico) \*\* Constituintes não identificados. AGI: Ácidos Graxos Insaturados. AGS: Ácidos Graxos Saturados. <sup>1</sup>Dos compostos não identificados, 32,67% correspondem a fitosteróis. <sup>2</sup> Dos compostos não identificados, 3,51% corresponde a um ácido graxo C22:2 com duplas ligações em posição não identificada.

Quanto aos ácidos graxos com duas insaturações, apenas os ácidos linoléico e erúico foram detectados. O ácido erúico esteve presente nas três espécies estudadas da família Sapindaceae, em pequenas concentrações. O ácido linolênico esteve presente em baixas concentrações nas espécies *Magonia pubescens* e *Dilodendron bipinnatum*, 4,77 e 1,28%, respectivamente. Segundo as normas determinadas pela ASTM para selecionar matéria-prima para produção de biodiesel, os teores de ácido linolênico não devem ultrapassar 12% (AZAM et al., 2005). Para ácidos contendo quatro ligações duplas, o limite é 1% (AZAM et al., 2005), mas nenhuma das espécies apresentou ácidos com 4 insaturações.

Quanto ao comprimento de cadeia, a especificação ASTM PS121-99, estabelece o limite das cadeias graxas entre 12 e 22 carbonos (C12-C22), acima disso, em porcentagens elevadas, essa característica pode aumentar a temperatura de ebulição que, segundo a norma ASTM D6751, não deve exceder 360<sup>0</sup> C (AZAM et al., 2005). O maior ácido graxo encontrado foi o ácido lignocérico, com 24 carbonos e ligações saturadas, mas se apresentou em baixas concentrações.

A maior parte das espécies da família Sapindaceae produz óleos em suas sementes e em seus países de origem são utilizadas comercialmente. Apresentam uma característica bem peculiar que é a atividade inseticida (AICHHOLZ et al., 1997; SILVA et al., 2001; SILVA et al., 2004; ZANON et al., 2006; FERNANDES et al., 2008). Dentre as espécies estudadas foram as que apresentaram maiores teores de óleos nas sementes, acima de 25%, esse é o primeiro parâmetro para a seleção de uma matéria-prima como fonte para biodiesel.

A composição de ácidos graxos é um parâmetro de seleção importante, pelo qual se pode inferir sobre a qualidade dos ésteres de ácidos graxos que formarão o biodiesel. Óleos com predominância de ácidos graxos saturados apresentam maior estabilidade à oxidação, pois a formação de radicais livres é energeticamente desfavorável, entretanto podem apresentar alto ponto de névoa e levar a problemas na partida do motor ou no seu desempenho (PINTO et al., 2005), pela cristalização destes ácidos, principalmente em locais com climas frios.

Os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica e uma angulação de 30 graus para cada dupla ligação, apresentando ligações intermoleculares menos eficientes e ponto de fusão menor comparado aos ácidos graxos saturados (MILINSKI, 2007). Mas a presença elevada de cadeias graxas insaturadas viabiliza a oxidação, havendo a formação de compostos secundários, como polímeros, produtos corrosivos, como peróxidos, aldeídos e cetonas, diminuindo o desempenho e tempo de vida útil do motor. Elevados teores de ácidos graxos poliinsaturados também aumentam a susceptibilidade dos óleos vegetais à

oxidação, sendo assim a medida do grau de insaturação ou índice de iodo é um parâmetro importante para a seleção de matérias primas para biodiesel.

Azam et al (2005) estabeleceram um modelo preditivo dos valores de Índice de Iodo, Índice de saponificação e Número de Cetano de 75 espécies de óleos de sementes baseado no perfil de ácidos graxos metílicos e utilizaram estes critérios para a seleção das espécies mais promissoras para uso como biodiesel. Uma comparação dos dados calculados com os experimentais mostrou que estes possuíam uma boa correlação, podendo assim serem usados para estabelecer a adequação dos óleos como potenciais fontes para biodiesel. Considerando assim o estudo de Azam et al (2005), os índices de saponificação, índice de iodo e número de cetano foram calculados para as três espécies de Sapindaceae e estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Valores do Índice de Saponificação, Índice de Iodo, Número de Cetano para os ésteres metílicos de ácidos graxos dos óleos de sementes calculadas.

Espécie	Índice de saponificação	Índice de Iodo	Número de Cetano
<i>Dilodendron bipinnatum</i>	175,48	47,91	66,62
<i>Magonia pubescens</i>	181,96	67,45	61,12
<i>Paullinia</i> sp	151,58	65,20	67,63

O número de cetano é indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis em motores, ou seja, quanto maior o seu valor melhor será a qualidade de ignição do combustível, pois mais curto será este tempo de ignição. Na norma brasileira não há um valor estabelecido de número de cetano para o biodiesel, sendo solicitado apenas o registro do valor medido. Entretanto, na Europa o número de cetano mínimo aceitável é fixado em 51 (método EN ISO 5165) e nos Estados Unidos é estabelecido em, no mínimo 47 (método D 613). O índice de Iodo, por sua vez, também não tem valor especificado pela ANP e o RANP 07/08 solicita apenas o registro do resultado da análise, enquanto na norma EN 14214 aceita como valor máximo 120 g I<sub>2</sub>/100 g. Conforme o modelo preditivo, o número de cetano das três espécies estaria acima dos valores mínimos fixados na Europa e Estados Unidos, e o número de iodo abaixo de 120, indicando assim que possuem grande potencial para uso como biodiesel.

É importante destacar que embora os EMAGs com número de cetano mais elevado sejam mais adequados para uso como biodiesel, com o aumento do número de cetano, o grau de insaturação decresce. Desta forma, o combustível poderia se solidificar em temperaturas mais baixas causando problemas nos motores, assim embora as normas brasileiras e européias

não fixem limites superiores para o número de cetano, um máximo de 65 foi especificado pela norma americana (ASTM 75121-99). Com isso, as espécies *Dilodendron bipinnatum* e *Paullinea* sp. que estão com o número de cetano calculado um pouco acima, estariam excluídas desta seleção. Considerando que estes são apenas valores preditivos é importante proceder a análise físico-química para confirmação destes valores.

#### 1.4 CONCLUSÕES

As plantas da família Leguminosae são ricas em óleos de boa qualidade, com predominância de ácido oléico e linoléico, e principalmente utilizado na alimentação humana e animal. O presente trabalho mostrou que a composição de ácidos graxos nos óleos das plantas varia entre espécies, gêneros e famílias e que as espécies de leguminosas aqui estudadas não são promissoras como fontes para biodiesel.

Diversos trabalhos sobre a família Sapindaceae apontam seu potencial oleaginoso, as sementes das espécies coletadas no semiárido baiano apresentaram altos teores de óleos. A composição de ácidos graxos foi caracterizada por altos teores de compostos pouco comuns, como ácido vacênico, ácido gondóico e ácido paulínico e também predominância de monoinsaturados, como ácido oléico, não apresentando altos teores de ácidos graxos polinsaturados ou de cadeias graxas muito longas, características desejáveis para produzir biodiesel a partir destas fontes.

O índice de saponificação, índice de iodo e número de cetano dos óleos de *Dilodendron bipinnatum*, *Paulinea* sp. e *Magonia pubescens* calculados a partir de seus perfis de ácidos graxos confirmaram o potencial das espécies de Sapindaceae como fonte de biodiesel, porém há a necessidade de estudos mais aprofundados sobre as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel.

#### REFERÊNCIAS

ABURRA, R. E.; ZYGADLO, J. A.; GUZMAN, C. A. Fatty Acids Variation in Sapindaceae. *Biochemical Systematics and Ecology*, v. 20, n.5, p. 469-471, 1992.

- AICHHOLZ, R.; SPITZER, V. LORBEER, E. Analysis of cyanolipis and triacylglycerols from sapindaceae seed oils with high-temperature gas chromatography and high-temperature gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, v. 787, p.181-194, 1997.
- AVATO, P.; PESANTE, M. A.; FANIZZI, F. P.; SANTOS, A. de M. Seed Oil Composition of *Paullinia cupana* var. *sorbana* (Mart.) Ducke. **Lipids**, v.38, n. 7, p.773-780, 2003.
- AZAM, M. M.; WARIS, A.; MAHAR, N. M. Prospects and potencial of fatty acids methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, p.293-302, 2005.
- BAGCI, E.; SAHIN, A. Fatty acids patterns of the seed oils of some *Lathyrus* species L. (Papilionideae) from Turkey, a chemotaxonomic approach. **Pak. J. Bot.** , v. 36, n. 2, p. 403-413, 2004.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 9, p. 363-378, 2005.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Anuário estatístico da agroenergia. Brasília: Mapa/Acs, 160 p., 2009.
- CHRISTIE, W.W. **Gas chromatography and lipids**. Oil Press, Bridgwater, 1989.
- FARKAS, O.; ZENKEVICH, I. G.; STOUT, F.; KALIVAS, J. H.; HÉRBERGER, K. Prediction of retention indices for identification of fatty acid methyl esters. **Journal of Chromatography A**, v. 1198-1199, p. 188-195, 2008.
- FERNANDES, F.de F.; BESSA, P. A D.; FREITAS, E.de P.e S. Evaluation of activity of the crude ethanolic extract of *Magonia pubescens* St. Hil. (Sapindaceae) against larvae of the castle tick *Rhipicephalus (Boophilus) micropilus* (Canestrini, 1887) (Acari:Ixodidae). **Brasilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 6, p. 1147-1152, 2008.
- ISO -International Standard ISO 5509; *International Organization for Standardization* 1978.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. **Journal of the American Oils Chemists Society**, v. 83, n.10, 2006.

KNOTHE, G. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.1059-1070, 2005.

LÔBO, I. P. ; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p.1-15, 1999.

MARTIN, C. A.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, A. N. de; OLIVEIRA, C. C. de; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E. Fatty Acids Contents of Brazilian Soybean Oils with Emphasis on *trans* Fatty Acids. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.19, n.1, p. 117-122, 2008.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e Ásia. **Rev. Bras. Polít. Int.**, v.51, n.2, p. 60-79, 2008.

MILINSKI, M.C. **Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal**. 2007. 118 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, São Paulo.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

SAMPAIO, E. V. S. B. Uso de plantas da caatinga. *In: Vegetação e Flora da Caatinga*. SAMPAIO, E. V. S. B.; GIULLIETTI, A. M.; VIRGÍNIO, J.; GAMARRA-ROJAS, C. F. L. (Editores). Recife: Associação das plantas do Nordeste – APNE, Centro Nordestino de Informações sobre Plantas – CNIP, p. 49-90, 2002.

- SILVA, H. H. G.da; SILVA, I. G.; SANTOS, R. M. G.dos; RODRIGUES FILHO, E.; ELIAS, C. N. Atividade larvicida de taninos isolados de *Magonia pubescens* St. Hil. (Sapindaceae) sobre *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae). **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina tropical**, v.37, n.5, p. 396-399, 2004.
- SILVA, I. G.; SILVA, H. H. G.da; GUIMARÃES, V. P.; LIMA, C. G.; PEREIRA, A L.; RODRIGUES FILHO, E.; ROCHA, C. Prospecção da atividade inseticida de plantas do cerrado, visando ao combate do *Aedes aegypti*. **Informe epidemiológico do SUS**, 10 (supl.1), p. 51-52, 2001.
- SPITZER, V. Fatty Acids Composition of Some seed oils of the Sapindaceae. **Phytochemistry**, v. 42, n. 5, p. 1357-1360, 1996.
- STUPP, T. FREITAS, R. A. de; SIERAKOWSKI, M. R.; DESCHAMPS, F. C.; WISNIEWSKI Jr., A.; BIAVATTI, M. W. Characterization Potential Uses of *Copaifera langsdorfii* Seeds Oil. **Bioresource Technology**, 2007.
- VEIGA JUNIOR, V. F.; ANDRADE JUNIOR, M. A.; FERRAZ, I. D. K.; CHRISTO, H. B.; PINTO, A. C. Constituintes das sementes de *Copaifera officinalis* L. **Acta Amazonica**, v. 37, p. 123-126, 2007.
- VISENTAINER, J.V.; FRANCO, M.R.B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. São Paulo: Varela, 120 p., p. 44, 2006.
- ZANON, V. de O. M.; SILVA, H. H. G. da; SANTOS, R. M. G. dos; SILVA, I. G. da. Atividade Larvicida do Extrato Etanólico Bruto da Casca do Caule de *Magonia pubescens* St. Hil. sobre *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera, Cucilidae). **Acta Biol. Par.** , Curitiba, v. 35, p. 185-195, 2006.

## CAPÍTULO 2

**POTENCIAL DE *Magonia pubescens* A. St-Hil, *Dilodendron bipinnatum* Radlk. E *Syagrus coronata* (Martius) Beccari PARA BIODIESEL**

Maiara de Souza Nunes-Ávila; Angélica Maria Lucchese; Domingos Cardoso; Luciano Paganucci Queiroz; Aristóteles Góes-Neto

**RESUMO**

A caracterização físico-química dos óleos das sementes de plantas permite uma estimativa sobre a viabilidade para uso como biodiesel. O comprimento das cadeias, o grau de insaturação e processos oxidativos servem de base para a seleção da matéria prima. No presente trabalho, óleos de timbó (*Magonia pubescens* St.-Hil.), mamoinha *Dilodendron bipinnatum* Radlk e licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) foram caracterizados e o óleo de soja foi utilizado como óleo padrão para comparação. Foi realizado um experimento para definir as melhores condições de relação molar álcool:óleo e concentração de catalisador para a produção do biodiesel de timbó. O BMT foi produzido por rota metílica, usando relação álcool:óleo 8:1, 0,5 % m/m de catalisador (KOH) e 70 °C de temperatura por 1 hora. O óleo de mamoinha apresentou elevado índice de acidez (25,3 mgKOH/g) e de peróxidos (44 meq/Kg), revelando processo de deterioração avançado, o que não é recomendado para fins carburantes já que influencia no processo de transesterificação. O óleo de licuri apresentou melhor qualidade, segundo os parâmetros avaliados, possivelmente pela presença de cadeias saturadas e de baixo peso molecular, o que é recomendado para uma boa conversão em ésteres. Apesar do elevado índice de peróxidos, o óleo de timbó apresentou outras características desejáveis que permitem seu uso para a produção de biodiesel. O BMT apresentou características físico-químicas dentro dos limites estabelecidos pela ANP, exceto índice de acidez, glicerina total e viscosidade cinemática.

**Palavras-chave:** *Syagrus coronata*, *Magonia pubescens*, *Dilodendron bipinnatum*, biodiesel

**ABSTRACT**

The physical-chemical characterization of plant seeds oils offer an estimate about the viability for their use as biodiesel. The chain length, the level of unsaturated fatty acids and oxidative processes are essential for the proper selection of the sources. In the present work, oils of timbó (*Magonia pubescens* St.-Hil.), mamoinha *Dilodendron bipinnatum* Radlk and licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari) were characterized, using soybean oil oil, as standard for comparison. A experiment was performed to define the best alcohol:oil ratio and catalyst concentration for production of “timbó” biodiesel. The BMT (“timbó” biodiesel) was produced by methanol route, using alcohol:oil ratio 8:1, 0,5 % (m/m) of catalyst (KOH) and 70 °C of temperature for 1 hour. The “mamoinha” oil presents high level of acid index (25,3 mgKOH/g) and peroxides (44 meq/Kg), leading to a high level of deterioration, which is not recommended for fuels and also influences in the transesterification process. The licuri oil presents better quality according to available parameters due to its high level of saturated

fatty acids and less molecular weight, which is recommended for a suitable esters conversion. Despite of the high value peroxide, the “timbó” oil presents other suitable features for its use for biodiesel production: The physical-chemical characteristics of BMT are within the limits established by the National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels – ANP, except for acid index, total glycerin and kinematic viscosity.

**Key words:** *Syagrus coronata*, *Magonia pubescens*, *Dilodendron bipinnatum*, biodiesel.

## 2.1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais constituem a principal fonte de matéria prima para a obtenção de biodiesel, cerca de 90% do combustível produzido no país é oriundo da cultura da soja e o restante é oriundo de outras culturas como girassol, mamona, babaçu, dendê, produtos da agricultura familiar (PINTO et al., 2005). Utilizar fontes vegetais apresenta algumas vantagens como o sequestro de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera pelo processo fotossintético durante o crescimento das próprias plantas e a presença de tocoferóis que atuam como antioxidantes naturais, importantes durante o armazenamento do biodiesel, mas as características físico-químicas dos óleos e do biodiesel variam conforme a espécie (BARNWAL e SHARMA, 2005; SHARMA et al., 2008).

Na Bahia predomina o clima semiárido, onde são encontradas muitas plantas produtoras de óleos fixos, como o babaçu, licuri e a andiroba, sendo importante investigar outras espécies bem adaptadas a períodos prolongados de seca, favorecendo a diversificação de fontes de oleaginosas e a agricultura familiar região. A avaliação físico-química dos óleos de sementes colabora para o conhecimento das espécies e fornecem subsídios para o seu aproveitamento na alimentação humana e animal e/ou nas indústrias agroquímicas produtoras de óleos e de biocombustíveis. A análise dos índices permite uma estimativa do perfil de ácidos graxos presentes (índice de saponificação), o estado de deterioração (índice de acidez e peróxidos) e o grau de insaturação (índice de iodo) (FERREIRA et al., 2008).

O processo de obtenção de biodiesel mais aceito é a transesterificação que consiste basicamente numa reação entre o óleo e um álcool, sendo metanol ou etanol, os mais utilizados, na presença de um catalisador, básico, ácido ou enzimático ou catalisadores heterogêneos, as modificações nessas variáveis determinam a eficiência do processo. É uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis que resulta em uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos e glicerol. Os ésteres formados são utilizados como combustíveis e apresentam melhores qualidades de viscosidade e combustão do que o óleo original

(KNOTHE et al., 2006).

Metanol e etanol são os alcoóis mais utilizados no processo de transesterificação, a diferença está na reatividade e custo, enquanto o metanol é mais reativo e tem um custo menor (SHARMA et al., 2008; BONDIOLLI, 2004; MA e HANNA, 1999), o etanol é menos reativo e mais oneroso, embora seja menos poluente e tenha sua produção consolidada no Brasil (LÔBO et al., 2009). A relação molar óleo:álcool influencia no prosseguimento da reação de equilíbrio que requer um excesso de álcool, já que a glicerina se torna mais solúvel durante o processo e tende a voltar a sua forma original afetando o rendimento em ésteres, sendo a proporção recomendada de 6:1 (MEHER et al., 2006; MARCHETTI et al., 2005). O tipo de catalisador, a temperatura, principalmente conteúdo de água, teor de ácidos graxos livres na amostra também são fatores que influenciam no curso da reação e no rendimento de ésteres (MEHER et al., 2006).

Hidróxidos de metais alcalinos como o NaOH e KOH são comumente utilizados como catalisadores em reações de transesterificação, que são mais rápidas do que as reações catalisadas por ácidos, resultam em maior conversão de ésteres e melhoram a viscosidade do produto final, porém a indesejável presença de água e de ácidos graxos livres pode afetar a eficiência do processo (MEHER et al., 2006). Durante o processo, pela reação de equilíbrio entre o hidróxido e o álcool, pode-se formar água, ocorrendo hidrólise de um éster e a formação de sabões, que modificam as propriedades do éster (SCHUCHARDT et al., 1998).

O presente trabalho visa esclarecer sobre a potencialidade do óleo de sementes de espécies encontradas na região semiárida da Bahia para a produção de biodiesel, apresentando as características físico-químicas dos óleos de *Syagrus coronata* (Arecaceae), *Magonia pubescens* A St.-Hil. e *Dilodendron bipinnatum* Radlk (Sapindaceae) e as especificações do biodiesel de *Magonia pubescens* A St.-Hil.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

A extração e quantificação do óleo e as análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Química de Produtos Naturais e Bioativos (LAPRON) da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS), localizada na cidade de Feira de Santana, no Estado da Bahia.

Foram avaliados os óleos de sementes de três espécies provenientes da região do semiárido baiano, o licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari), o timbó (*Magonia pubescens*

A. St.-Hill) e a mamoinha (*Dilodendron bipinnatum* Radlk). O óleo de soja (*Glycine max*) também foi analisado como óleo padrão, para efeito de comparação.

### 2.2.1 AMOSTRAS

Os óleos de timbó e mamoinha foram extraídos, conforme protocolo descrito a seguir, de sementes coletadas em Barreiras, os óleos de licuri e soja foram adquiridos no mercado local.

#### 2.2.1.1 Extração do óleo

As sementes de timbó e mamoinha, após secas em sombra, foram trituradas em liquidificador industrial, tipo lar 2 220v, marca Metvisa. O material foi colocado para secar em estufa a 105 °C por 48 horas, para determinação da umidade e posterior extração.

O material triturado foi seco, pesado e colocado em cartuchos de forma cilíndrica, feitos com papel filtro, em triplicata. O cartucho foi transferido para um extrator do tipo Soxhlet. O conjunto balão, condensador e extrator foi colocado sobre uma manta aquecida da marca Fisatom Mod 12 M a uma temperatura 60 – 70 °C. O solvente utilizado foi o n-hexano da marca Quimex com 97% de pureza.

O sistema permaneceu em refluxo por um período de oito horas e a destilação do solvente foi realizada em rotaevaporador e banho-maria, em temperatura em torno de 60 °C.

O teor de óleo foi calculado sobre o peso da amostra seca e expresso em % teor m/m. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar e colocadas em dessecador até atingir peso constante e mantidos em refrigerador, para posterior análise físico-química.

### 2.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS

A caracterização físico-química dos óleos foi realizada conforme metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

#### 2.2.2.1 Soluções

##### 2.2.2.1.1 Solução de hidróxido de sódio 0,01 mol.L<sup>-1</sup>

Foram pesados 2 g de NaOH em pastilhas e dissolvidos com um pouco de água destilada previamente fervida e resfriada. A solução foi vertida para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume. A solução foi armazenada em frasco plástico de 500 mL.

A solução de NaOH foi padronizada com o sal biftalato de potássio, marca Vetec e pureza 95%, seco em estufa por 2 horas a 120 °C e armazenado em dessecador. Foram pesados quatro massas do sal,  $m_1 = 0,2041$ ;  $m_2 = 0,2027$ ;  $m_3 = 0,2008$  e  $m_4 = 0,2021$  em erlenmeyers. Foi adicionado 25,00 mL água deionizada a cada erlenmeyer e homogeneizado até a completa dissolução do sal. A titulação foi realizada em bureta de 25,00 mL contendo a solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e como indicador a solução de fenolftaleína a 1% até o aparecimento de uma leve coloração rósea. Os volumes obtidos foram, respectivamente,  $v_1 = 10,25$  mL;  $v_2 = 10,20$  mL;  $v_3 = 10,20$  mL;  $v_4 = 10,10$  mL. Através dos resultados, foi calculado a concentração da solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e anotado o fator de correção ( $f_c = 0,97$ ).

#### 2.2.2.1.2 Solução de éter-álcool neutra (2:1)

Foram misturados 300 mL de éter-etílico, marca Quimex e 150 mL de álcool etílico, marca Quimex e pureza 95% e armazenou-se em frascos âmbar.

#### 2.2.2.1.3 Solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Na preparação desta solução foi utilizado HCl concentrado, com massa molar de 36,46 g/mol, ou seja uma solução em torno de 36% (m/m) de HCl e concentração 12 mol/L. Foram medido 42 mL de ácido clorídrico concentrado e diluiu-se em 100 mL de água destilada em um balão de 1000 mL. Após o resfriamento da solução, o volume do balão foi completado com água destilada.

O ácido clorídrico não é um padrão primário, havendo necessidade de padronização, a qual foi realizada utilizando Bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), seco em estufa a 120 °C por 2 horas e armazenado em dessecador.

Foram pesadas quatro amostras de Bórax com massas em torno de 0,9 g ( $m_1 = 0,9889$  g;  $m_2 = 0,9616$  g;  $m_3 = 0,9781$ ;  $m_4 = 0,9142$ ). As massas foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL e água destilada foi adicionada até a completa dissolução do bórax. Foram adicionadas duas gotas de verde de bromocresol a 0,1% como indicador e com o auxílio de

uma bureta de 25 mL, as amostras foram tituladas até a mudança de coloração azul para amarela.

Com os dados obtidos da titulação, foram calculados a concentração do ácido clorídrico e anotado o fator de correção  $f_c=0,8$ .

#### 2.2.2.1.4 Solução de KOH a 4 % (m/v)

Foram pesados 4 g de KOH e dissolvidos em 25 mL de álcool etílico em um balão de 100 mL, depois o volume foi completado e a solução armazenada em frasco plástico.

#### 2.2.2.1.5 Solução de Tiosulfato de sódio $0,1\text{mol.L}^{-1}$ .

Foram pesados 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , e dissolvidos em 200mL de água destilada previamente fervida e resfriada. A solução foi vertida para o balão volumétrico de 1L, foi adicionado 0,100 g de carbonato de sódio, da marca Vetec e pureza 99,5% e completado com água destilada previamente fervida e resfriada. Pelo fato do Tiosulfato de sódio hidratado não ser um padrão primário, há a necessidade de padronização, a qual foi realizada utilizando dicromato de potássio.

Para a padronização do tiosulfato de sódio, foram pesadas três amostras de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , marca Reagen, seco em estufa a  $120^0\text{ C}$  por 2 horas e armazenado em dessecador, ( $m_1=0,2007$ ;  $m_2= 0,2022$ ;  $m_3=0,2095$ ). As amostras foram dissolvidas em 50,0 mL de água deionizada, em seguida foram adicionados 2 g de KI e 8 ,00 mL de ácido clorídrico concentrado e depois homogeneizado e titulado com o Tiosulfato de sódio com agitação mecânica até a cor verde-amarelado, quando foram adicionados 3 mL de solução de amido a 1 % e seguiu-se a titulação até a brusca mudança de cor azul para verde. Através dos dados experimentais obtidos foi calculada a concentração da solução de tiosulfato de sódio e anotado o fator de correção ( $f_c= 0,9821$ ).

#### 2.2.2.1.6 Solução de amido a 1%.

O amido solúvel foi pesado, 1 g, e triturado com um pouco de água, em seguida completou-se o volume com 100 mL de água destilada e colocada sob agitação a quente até a obtenção da solução de coloração clara. A solução foi resfriada e armazenada em recipiente plástico, em refrigerador.

#### 2.2.2.1.7 Solução de KI a 15%.

O iodeto de potássio (marca Nuclear 99% de pureza) 15,00 g, foi dissolvido em água destilada e verteu-se o conteúdo para um balão de 100,00 mL e completado o volume. A solução foi armazenada em frasco âmbar ao abrigo da luz.

#### 2.2.2.1.8 Solução alcoólica de iodo a 5 %.

Dissolveu-se 25,00 g de iodo com álcool etílico, em seguida, verteu-se para um balão volumétrico de 500,00 mL e completou-se o volume.

#### 2.2.2.1.9 Solução alcoólica de cloreto de mercúrio II a 6 %.

Dissolveu-se 30,00 g de cloreto de mercúrio II com álcool etílico, em seguida, verteu-se para um balão volumétrico de 500,00 mL e completou-se o volume.

#### 2.2.2.1.10 Solução de Hübl.

Foram misturados volumes iguais da solução alcoólica de iodo 5% e solução alcoólica de cloreto de mercúrio II 6%, 12 horas antes do uso. Após 24 horas de preparo da solução, esta não foi mais utilizada.

#### 2.2.2.1.10 Solução saturada de KI.

Foram pesados 30,00 g de iodeto de potássio, marca Nuclear e pureza 99%, e adicionou-se 21,00 mL de água destilada. A solução foi conservada em frasco âmbar e utilizada no mesmo dia da preparação.

#### 2.2.2.1.11 Solução de ácido acético – clorofórmio (3:2) v/v

Mediram-se 300,00 mL de ácido acético p.a. da marca F. Maia 99,7% e 200,00 mL de clorofórmio p.a. da marca quemis 99,8%. Os referidos volumes foram misturados e a solução foi armazenada em frasco âmbar.

### 2.2.3 Avaliação das amostras

As amostras foram avaliadas em triplicata, inclusive o branco dos reagentes, para identificar possíveis interferentes.

#### 2.2.3.1 Índice de acidez

Foram pesados 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e adicionados 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool (2:1), neutralizada previamente com uma solução de hidróxido de sódio NaOH 0,1 N. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína como indicador e a solução de NaOH 0,1 N foi titulada até coloração rósea.

Cálculo:

$$IA = V_x f \times 5,61 / P \text{ (Equação 1)}$$

Onde V = volume (mL) da solução de NaOH 0,1 N, f = fator da solução de hidróxido de sódio e P= peso (g) da amostra.

#### 2.2.3.2 Índice de saponificação

Foram pesados 2 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL, com auxílio de uma bureta, foram adicionados 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4%. O erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido em ebulição branda por 30 minutos. Após o resfriamento, foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína a 1% e titulou-se até o desaparecimento da cor rósea.

Cálculo:

$$IS = V \times f \times 28 / P \text{ (Equação 2)}$$

Onde V = volume (mL) da solução de NaOH 0,1 N, f = fator da solução de hidróxido de sódio e P= peso (g) da amostra.

#### 2.2.3.3 Índice de iodo

Foi pesado 0,5 g da amostra e em seguida, transferiu-se com o auxílio de 10,00 mL de clorofórmio para um erlenmeyer de tampa esmerilhada de 250 mL, com o auxílio de uma bureta foi adicionado 25,00 mL da solução de Hübl, agitou-se e o frasco foi colocado em

repouso ao abrigo da luz por duas horas e agitado ocasionalmente. Após esse período, adicionou-se 10,00 mL de solução recente de KI a 15 % e 100,00 mL de H<sub>2</sub>O.

O excesso de iodo foi titulado com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até atingir a cor amarelo claro, adicionou-se, então, 1,00 mL de solução de amido a 1%, como indicador e titulou-se até desaparecer a cor azul. O branco dos reagentes foi realizado simultaneamente com as amostras.

O índice de iodo das amostras foi calculado segundo a *Equação 3*:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M \cdot 12,692}{p.a.}$$

Onde, V<sub>2</sub> é o volume gasto na titulação do branco, V<sub>1</sub> é o volume gasto na titulação da amostra, M é a molaridade da solução de tiosulfato de sódio e p.a. corresponde ao peso em gramas da amostra.

#### 2.2.3.4 Índice de peróxido

Em um erlenmeyer de 250,00 mL foram pesados  $5 \pm 0,05$  g da amostra. Em seguida, adicionou-se 30,00 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e foram agitados para a completa dissolução da amostra. Foi adicionado 0,50 mL da solução saturada de KI e colocado em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Foi acrescentado 30,00 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, em constante agitação, até o quase desaparecimento da cor amarela. Foi adicionado 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou a titulação até desaparecer a cor azul. A prova em branco foi preparada nas mesmas condições.

O índice de peróxido foi calculado da usando a seguinte *Equação 4*:

$$(A-B) \times N \times f \times 1000 / P$$

Onde, A é o volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra, B é o volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco, N é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio, f é o fator da solução de tiosulfato de sódio e P é o peso em gramas da amostra.

#### 2.2.3.5 Índice de refração

Para a determinação do índice de refração foi utilizado o refratômetro de Abbe ajustado com água destilada à temperatura de 25<sup>0</sup> C.

#### 2.2.3.6 Índice de ésteres

Refere-se à massa de KOH em mg necessária para reagir com os ésteres presentes na amostra, foi determinado pela diferença entre os índices de saponificação e de acidez.

### 2.2.4 Cromatografia Gasosa

#### 2.2.4.1 Preparação dos EMAGS

A obtenção dos ésteres metílicos (EMAGS) dos óleos de timbó, mamoinha, soja e licuri foram obtidas segundo o método ISO, 1978 (ISO) (MILINSKI et al., 2008). Utilizando catalisador básico NaOH em metanol, e o solvente foi o heptano.

#### 2.2.4.2 Análise dos EMAGs

Para determinação do perfil de ácidos graxos e cálculo da massa molar dos óleos estudados foi utilizado um cromatógrafo com coluna capilar carbowax com dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µL. Inicialmente injetou-se um padrão de mistura de 37 ésteres metílicos (Supelco 37 mix) utilizando o mesmo método para identificação dos picos e dos tempos de retenção no cromatograma.

Comparando-se os tempos de retenção dos ésteres do óleo com os tempos de retenção dos ésteres metílicos da mistura de padrões foi possível identificar a composição percentual do óleo vegetal. Através da *Equação 5* obtém-se a massa molar média dos ésteres metílicos obtidos pela transesterificação do óleo vegetal.

$$\text{MMM}_{(\text{EMAGs})} = \frac{\sum [(A_i) \times (M_{mi})]}{\sum (A_i)}$$

*Equação 5*

Onde:

A<sub>i</sub> = teor em % do éster

MMi = massa molar média do éster

A massa molar média do óleo vegetal é obtida pela *Equação 6*:

$$MM_{\text{óleo vegetal}} = [ (3 \times MMM_{\text{EMAGs}}) - 4 ] \quad \text{Equação 6}$$

### 2.2.5 Estatística

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com quatro tratamentos, óleos de três espécies provenientes do semiárido baiano, licuri (*Syagrus coronata*), *Magonia pubescens* A. St.-Hil. e *Dilodendron bipinnatum* Radlk e óleo refinado de soja, como tratamento controle, com três repetições, foi feita análise de variância e comparação entre médias (teste de Tukey), utilizando o programa SISVAR.

### 2.2.6 Otimização do Processo de Produção de Biodiesel.

A partir dos resultados sobre as características físico-químicas dos óleos e pela disponibilidade de material, o óleo de timbó foi indicado como fonte promissora para produção de biodiesel e portanto selecionado para estudos sobre o processo de produção de biodiesel metílico de timbó (BMT) e sobre suas características físico-químicas.

As condições ótimas para o processo de transesterificação devem ser adaptados às diferentes propriedades intrínsecas aos óleos estudados, como presença de água e ácidos graxos livres. Fatores como tipo de catalisador, proporção molar álcool/óleo, temperatura e quantidade de catalisador podem influenciar no curso da transesterificação (MURUGESAN et al., 2009). Assim, foram realizados ensaios avaliando diferentes concentrações dos principais fatores que influenciam no rendimento da reação de transesterificação, relação molar álcool: óleo e porcentagem de catalisador (KOH) em relação à massa de óleo utilizada. A temperatura foi fixada em 70°C e o tempo reacional em uma hora. Em um primeiro ensaio, a quantidade de catalisador foi fixada em 1,3 % em relação à massa de óleo utilizada e determinou-se a melhor relação molar álcool: óleo, entre três níveis 4:1, 8:1 e 12:1. Em um segundo ensaio, a relação molar foi fixada em 8:1 e variou-se a concentração do catalisador em três níveis,

0,5%, 1,3% e 2,0%. Os rendimentos em ésteres (m/m) obtidos foram submetidos à análise de variância e comparação entre médias (teste de Tukey), utilizando o programa SISVAR.

### **2.2.7 Procedimento de produção de Biodiesel**

O processo de transesterificação para obtenção do biodiesel de Timbó consistiu nas seguintes etapas: pré-aquecimento do óleo, preparação da mistura álcool metanol/catalisador KOH, para, em seguida ser adicionado ao óleo e iniciou-se a agitação, este é o tempo zero da reação. O tempo da reação foi de 60 minutos. Foi utilizada uma massa de 100 g de óleo, 0,5 g de KOH e 35,40 mL de metanol e repetido por seis vezes. Com intuito de acelerar a separação de fases, foi adicionada 100 g de glicerina no final do processo. A mistura foi transferida para um funil de separação e colocada em repouso por doze horas. Após esse período, a fase inferior contendo glicerina, excesso de álcool, sabões e excesso de KOH que não reagiu, foi descartada e a fase superior contendo os ésteres foi purificada.

A purificação dos ésteres foi realizada segundo metodologia descrita por Ferrari et al. (2005), em que se utiliza uma solução contendo 150,0 mL de água destilada a 80<sup>0</sup> C e 0,5 mL de HCl concentrado, para neutralizar o catalisador remanescente da reação. A mistura foi deixada em repouso por cerca de 20 minutos. O procedimento de lavagem com água destilada foi repetido até que o pH da água atingisse o valor 7,0. A fase aquosa foi separada da fase dos ésteres por decantação. O biodiesel purificado foi seco com sulfato de sódio anidro e filtração posterior.

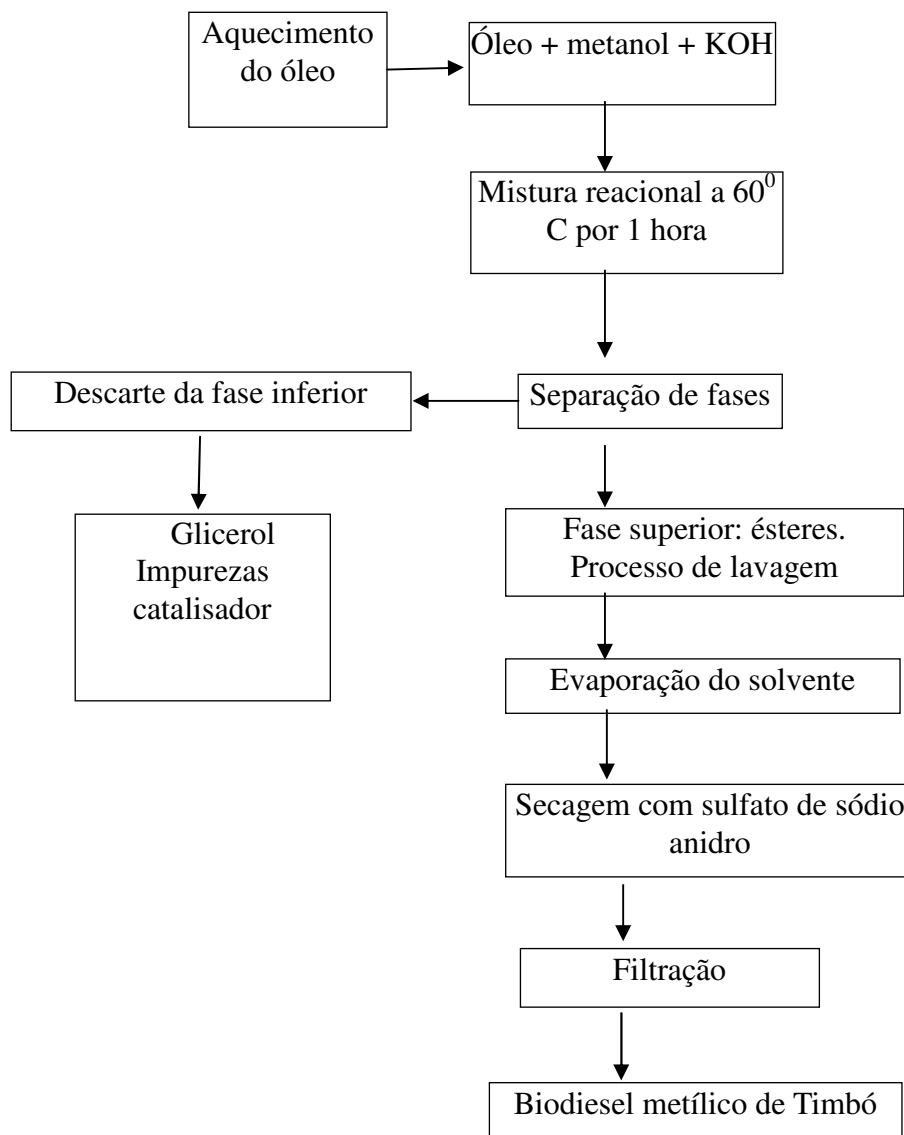


Figura 1. Fluxograma do processo de obtenção do Biodiesel Metílico de Timbó.

### 2.2.8 Propriedades físico-químicas do BMT e normas

Para avaliar a qualidade do biodiesel Metílico de Timbó foram realizados os seguintes ensaios:

1. Aspecto e cor- podem indicar alterações relacionadas a contaminações, degradações por estocagem prolongada ou problemas no processo de produção.
2. Massa específica a  $20^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}$  – a densidade relativa foi determinada segundo método ASTM D1298 utilizando densímetro digital marca Anton Paar, modelo 4500 M.

3. Viscosidade cinemática a 40<sup>0</sup> C – determinada em um viscosímetro automático, marca ISL, modelo VH2, seguindo a norma D445.
4. Teor de água – método coloumétrico de Karl Fischer, norma ASTM D 6304.
5. Ponto de fulgor – mede a tendência da amostra de formar uma mistura inflamável com o ar sob condições controladas. As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D 96.
6. Teor de éster – método cromatográfico EN14103. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, usado como referência.
7. Resíduo de carbono – a amostra é evaporada e queimada e o resíduo final é pesado, segundo a norma ASTM D 4530.
8. Cinzas sulfatadas – determinado pelo método analítico que se baseia na queima do combustível com ácido sulfúrico, a fim de converter as impurezas metálicas em seus sulfatos correspondentes.
9. Enxofre total – o teor de enxofre foi determinado segundo a norma ASTM D-5453, utilizando equipamento de fluorescência de Raios UV, marca ANTEK.
10. Teores de Na, K, P, Ca, Mg – foram determinados segundo a norma NBR 15553 que utiliza espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).
11. Corrosão ao cobre – a análise foi baseada na norma ASTM D 130, os resultados foram confirmados na ASTM Copper Strip Corrosion Standard.
12. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF) – a análise foi realizada seguindo a norma ASTM D 6371.
13. Índice de acidez – determinado segundo metodologia do Instituto Adolph Lutz.
14. Glicerol livre, total, mono-, di-, triglicerídeos – foram determinados segundo a norma ASTM D 6584. A amostra é analisada por cromatografia gasosa, utilizando padrões internos. A quantidade de mono-, di- e triglicerídeos são somadas para o cálculo de glicerina total.
15. Teor de metanol – a norma EN 14110 foi utilizada para determinar o teor de metanol pela detecção com cromatografia gasosa e detector de ionização de chama.
16. Estabilidade oxidativa a 110<sup>0</sup> C – o teste acelerado foi realizado em aparelho Rancimat, utilizando a norma EN 14112 e o período de indução determinado em horas.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

Foram avaliadas amostras dos óleos brutos de 'timbó' (*Magonia pubescens*), 'mamoninha' (*Dilodendron bipinnatum*), extraídos no laboratório com teores médios de 34% e 29%, e óleo de 'licuri' (*Syagrus coronata*) e refinado de soja, adquiridos comercialmente. Na tabela 1 encontram-se os resultados da análise de variância das características físico-químicas dos óleos das espécies estudadas.

**Tabela 1.** Análise de variância das características físico-químicas dos óleos de sementes de soja, 'licuri' (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari), 'timbó' (*Magonia pubescens* a St-Hil.) e 'mamoninha' (*Dilodendron bipinnatum* Radlk.). Feira de Santana, BA. Janeiro de 2011.

<b>Quadrado Médio</b>							
<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>Índice de acidez</b>	<b>Índice de saponificação</b>	<b>Índice de iodo</b>	<b>Índice de peróxido</b>	<b>Índice de refração</b>	<b>Índice de ésteres</b>
Tratamentos	3	415,40139*	2205,022*	6738,648*	19673,239*	0,000163*	253,982*
Erro	6	0,17	41,09	1,22	6,49	5,78	0,76
Total	11	1247,44	6923,44	20223,51	59070,85	0	767,94
CV(%)		5,3	4,51	1,69	3,25	0	0,93

\* significativo a 5% de probabilidade.

Segundo os coeficientes de variação, a precisão experimental foi boa, para as variáveis estudadas. Como todos os parâmetros estudados apresentaram diferença significativa em nível de 5 % de probabilidade entre as espécies estudadas, pode-se inferir que existem poucas semelhanças entre elas.

Na tabela 2, encontram-se as médias das análises físico-químicas (Índice de acidez, de saponificação, de Iodo, de peróxido, de refração e de ésteres) dos óleos das espécies estudadas.

**Tabela 2.** Valores médios das características físico-químicas do óleo de sementes de 'licuri' (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari), 'timbó' (*Magonia pubescens* A St.-Hil.), *Dilodendron bipinnatum* Radlk. e soja. Feira de Santana, BA, Janeiro de 2011.

VARIÁVEIS	SOJA	LICURI	TIMBÓ	MAMONINHA	Padrão internacional A.O.C.S.
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,41767a	2,073b	3,2643c	25,336d	4 máx
Índice de saponificação (mg KOH/g)	137,274a	181,390b	120,4a	129,173a	176 – 187
Índice de iodo (g I/100g)	126,09167d	11,38a	69,002c	54,28b	81 – 91
Índice de peróxido (meq/1000g)	77,84c	1,0176a	190,285d	44,24b	-
Índice de refração	1,474c	1,456 <sup>a</sup>	1,466b	1,466bc	1,473 - 1,477
Índice de ésteres (%)	99,694b	98,852b	97,28b	80,31a	-

As médias seguidas da mesma letra minúscula nas linhas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a nível de 1% de probabilidade.

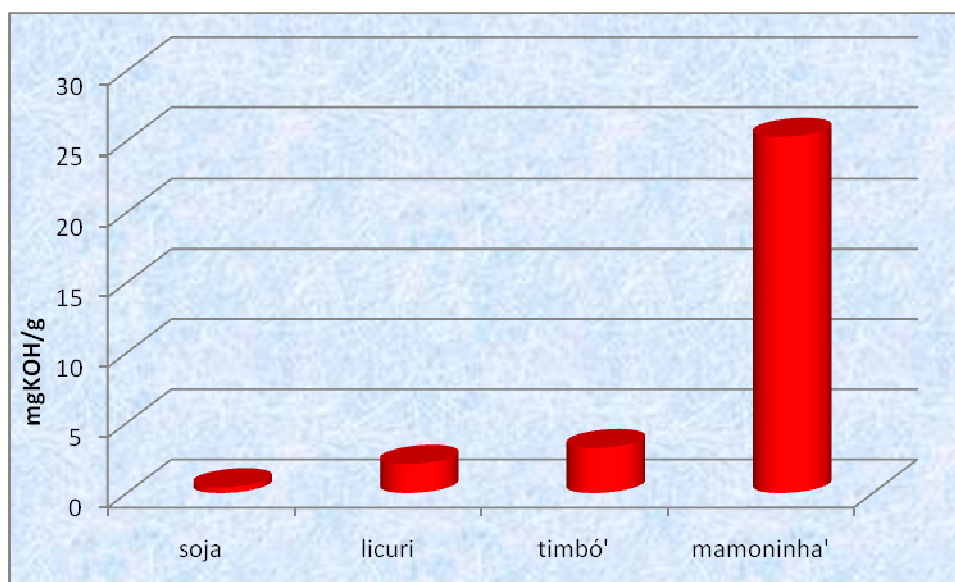


Figura 2. Índice de acidez dos óleos de soja, licuri, 'timbó' e 'mamoinha'.

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 g de amostra. Sabe-se que o aquecimento e a luz podem acelerar a decomposição dos glicerídeos e a rancidez é acompanhada da formação

de ácidos graxos livres, sendo assim, o índice de acidez também revela o estado de conservação do óleo (DANTAS, 2006a; DANTAS, 2006b).

O óleo de *Dilodendron bipinnatum* Radlk. ('mamoninha') apresentou valor de acidez muito elevado, em torno de 25 mgKOH/g, indicando a presença de ácidos graxos livres. O óleo de *Magonia pubescens* A. St.-Hil. ('timbó'), apresentou acidez em torno de 3 mgKOH/g, seguido do óleo de licuri, com 2 mgKOH/g aproximadamente, valores também considerados altos, quando comparados à acidez do óleo de soja, de no máximo 0,4 mgKOH/g, mas não tão altos quando comparados ao óleo de mamona, que pode chegar a 4 mgKOH/g ou ao óleo de girassol, que varia entre 5,8 a 9 mgKOH/g (COSTA, 2006). O óleo de algodão apresenta acidez em torno de 1,23 mgKOH/g (DANTAS, 2006a), o óleo de milho 0,23 mgKOH/g (DANTAS, 2006b) e o óleo de andiroba 1,87 mgKOH/g (SILVA, 2005).

O índice de acidez influencia no processo de transesterificação. O ideal é que o óleo apresente índice de acidez inferior a 2 mgKOH/g óleo (DANTAS, 2006a; DANTAS, 2006b). Baixo índice de acidez indica que a reação de transesterificação pode ser realizada usando catalisador básico sem necessidade de tratamento prévio do óleo (Santos et al., 2008). Altos teores de ácidos graxos livres favorecem a saponificação, transformando ácidos graxos em sabão e formando moléculas de água.

Rosa (2007) estudando as variáveis que influenciam o processo de transesterificação de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres observou que se obtém melhores rendimentos de ésteres quando a reação ocorre a uma temperatura de 120 °C, usando catalisador ácido, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 3% em relação a massa de gordura, numa razão molar álcool/gordura 6:1, etanol e o tempo de reação foi de duas horas. Para fins carburantes, a qualidade do óleo é comprometida por altos valores de acidez, promovendo a corrosão do zinco, formação de sais de ácidos graxos e de outros compostos orgânicos, entupimento de filtros e formação de depósitos (CANDEIA, 2008).

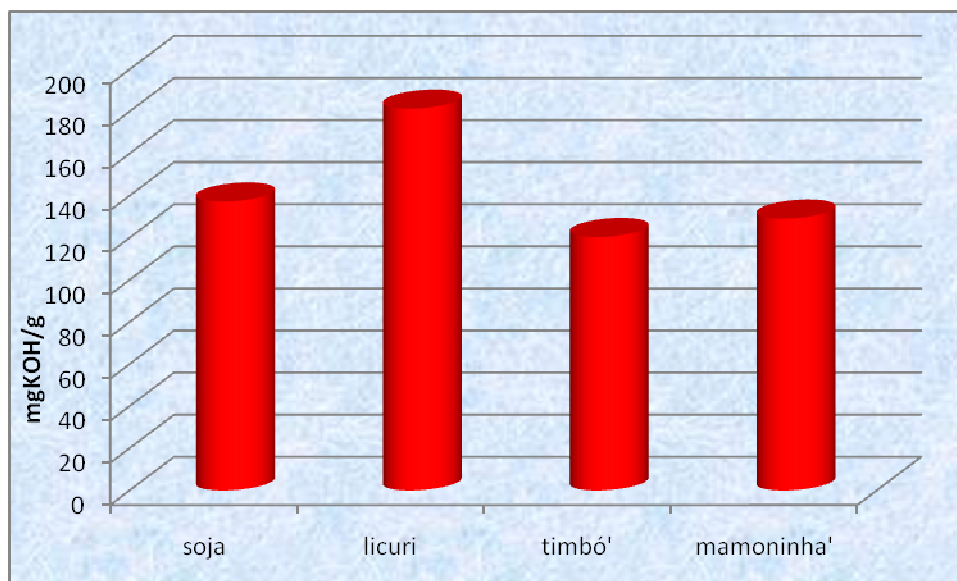


Figura 3. Índice de saponificação dos óleos de soja, licuri, 'timbó' e 'mamoninha'.

O índice de saponificação refere-se à quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida de amostra. Define-se como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra (IAL, 2008). É inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes, indicando a presença de ácidos graxos de baixo peso molecular.

Os índices de saponificação dos óleos de mamoninha, timbó e soja não diferiram estatisticamente e é possível que apresentem ácidos graxos com peso molecular mais elevado, conforme pode ser verificado pela determinação da composição média de ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa (Tabela 3).

O maior índice de saponificação foi apresentado pelo óleo de licuri, 181,29 mgKOH/g e está dentro das especificações internacionais da AOCS, houve maior consumo de KOH e os triglicerídeos apresentam ácidos graxos de baixo peso molecular. Valor semelhante é encontrado no óleo de mamona, entre 176 e 187 mgKOH/g (COSTA, 2006) e ao do girassol, entre 169 e 189 mgKOH/g.

Altos índices de saponificação são interessantes para fins alimentares (DEUS, 2008). O índice de saponificação do óleo de algodão está em torno de 190 mgKOH/g (DANTAS, 2006a), o óleo de milho é 201,9 mgKOH/g (DANTAS, 2006b), babaçu 233 mgKOH/g (LIMA et al., 2007), a polpa do pequi apresenta índice de saponificação de 190 mgKOH/g e a amêndoa 200 mgKOH/g (DEUS, 2008), e 193,84 mgKOH/g para andiroba (SILVA, 2005). Rosa (2007) avaliou material oriundo do resíduo de caixa de gordura com o intuito de produzir biodiesel e observou que o material apresentou alto índice de saponificação, 202,9

mgKOH/g, segundo a autora, isso indicava que a matéria-prima era excelente para produzir biodiesel, já que a quase totalidade da amostra seria passível de conversão.

A diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez corresponde ao índice de éster, que é a quantidade de triglicerídeos presentes na amostra (SILVA, 2005). A soja apresentou porcentagem de éster de 99,69% e o licuri, 98,85%, seguido do óleo de *Magonia pubescens* A. St.-Hil. com 97,28%, que não diferiram estatisticamente, isso demonstra que são óleos de boa qualidade, com alto teor de triglicerídeos, o que os torna adequados para a transesterificação. O óleo de *Dilodendron bipinnatum* Radlk. apresentou 80,3% de índice de ésteres, o que corrobora com o seu valor de acidez alto, que indicou elevados teores de ácidos graxos livres.

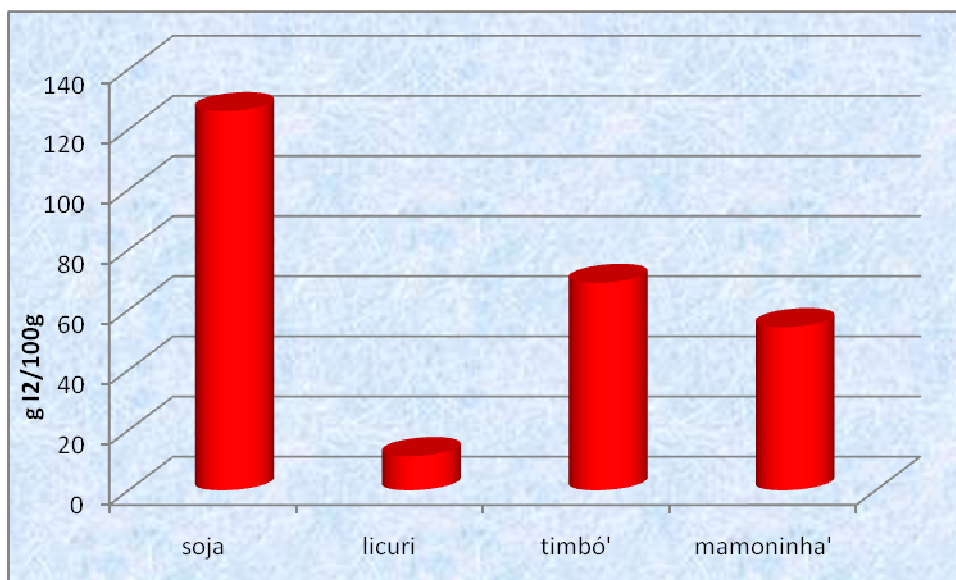


Figura 4. Índice de iodo dos óleos de soja, licuri, 'timbó' e 'mamoinha'.

O índice de iodo revela o grau de insaturação do óleo, exprime-se na quantidade de halogênio fixado em 100 g de óleo. O iodo quebra as ligações insaturadas das moléculas permanecendo as mesmas ligadas a estas (DANTAS, 2006 a). O valor de iodo do óleo de soja, 126,089 I<sub>2</sub>/g, concorda com os dados da literatura, podendo-se inferir que este óleo apresenta maior grau de insaturação dentre os óleos estudados nesta pesquisa, sabe-se que é rico em ácido linoléico. Nenhum dos óleos estudados apresentou valor semelhante e todos diferiram estatisticamente. O óleo de licuri apresentou índice de iodo em torno de 11,375 g I<sub>2</sub>/100g, bem abaixo quando comparado ao da soja. Salles et al (2010) também avaliaram o índice de iodo para óleo de licuri e encontraram valores de 18,5 g I<sub>2</sub>/100g, diferença esta que pode ser explicada por ser tratar de material vegetal não domesticado e que pode apresentar variações

em sua composição dependendo da região de coleta, processo de extração ou até mesmo de fatores genéticos. Para outra espécie de Arecaceae, o babaçu, foram encontrados índices de iodo que variam entre 14,0 e 23,0 g I<sub>2</sub>/100g (LIMA et al., 2007). *Dilodendron bipinnatum* Radlk. apresentou valor de iodo de 54,278 I<sub>2</sub>/g, semelhante ao óleo de andiroba (SILVA, 2005). O índice de iodo de *Magonia pubescens* A. St.-Hil foi 69,002 I<sub>2</sub>/g.

Quanto maior o grau de insaturação das moléculas de ácidos graxos de um óleo, maior o valor de iodo e frequentemente esse valor é idêntico também para os ésteres metílicos. Os ácidos graxos insaturados podem sofrer polimerização, o que resulta em formação de depósitos ou deterioração do lubrificante (RAMOS et al., 2009) e podem sofrer oxidação na estocagem (MA e HANNA, 2009). O índice de iodo pode restringir o uso de certos óleos como biocombustíveis (KNOTHE, 2006). O valor limite do índice de iodo estabelecido pela European biodiesel Standard UNE-Em é de 120 g I<sub>2</sub>/100g, o que excluiria o óleo de soja, por exemplo. Segundo Knothe (2006), o uso único desse parâmetro para selecionar ou excluir um determinado óleo pode ser confuso, já que existe um grande número de composição de ácidos graxos apresentando o mesmo valor de iodo, a suscetibilidade à oxidação pode ser complementada por outros métodos.

O número e a natureza das duplas ligações também influenciam na viscosidade cinemática, ácidos graxos insaturados reduzem a viscosidade cinemática dos óleos (KNOTHE e STEIDLEY, 2005). Uma das restrições para o uso direto de óleos vegetais como biocombustíveis é justamente a alta viscosidade, quando comparada ao diesel, o que ocasionaria interferentes no processo de injeção e formação de depósitos de carbono. A viscosidade de óleos vegetais, como a soja ou babaçu, é de 32,6 e 30,3, respectivamente, enquanto o a do diesel é 2,8 (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). A viscosidade dos ésteres metílicos do óleo de soja e de babaçu é de 4,5 e 3,6 (MACEDO e MACEDO, 2004). O limite da viscosidade cinemática a 40<sup>0</sup> C imposta pelas Normas da ANP, Resolução nº 7 (19.03.2008)\_DOU 20.03.2008 é entre 3,0 e 6,0.

O índice de refração é muito utilizado como critério de qualidade e identidade (COSTA, 2006). Está relacionado com o grau de saturação das ligações e pode ser influenciado por fatores, como teor de ácidos graxos livres, tratamento térmico e oxidação (IAL, 2008). O índice de refração é proporcional ao número de duplas ligações, conjugações e tamanho da cadeia (JORGE et al., 2005). Os óleos de *Magonia pubescens* A.St.-Hil. e de *Dilodendron bipinnatum* Radlk. apresentaram o mesmo índice de refração, 1,466, dentro das especificações para óleo de algodão, 1,458 a 1,466 (ANVISA, 1999). Segundo as especificações internacionais para o óleo de mamona, o índice de refração deve variar de

1,477-1,481 (British standard first quality) ou 1,473-1,477 (A.O.C.S.). Os óleos de timbó (*Magonia pubescens*) e mamoinha (*Dilodendron bipinnatum*) estão dentro desses padrões. O óleo de licuri foi 1,456 e se encontra dentro dos padrões delimitados pela ANVISA (1999) para os óleos de babaçu e coco, dentre as espécies estudadas, foi a que apresentou menor valor, corroborando com o índice de iodo, que apontam a predominância de ácidos graxos saturados. O índice de refração a 25 °C do óleo de soja foi 1,474 e concorda com dados de literatura.

O óleo de licuri apresentou índice de peróxido de 1,017 meqg/Kg. Todas as espécies diferiram estatisticamente e o valor mais elevado foi o do óleo de *Magonia pubescens* ('Timbó'), 190,285 meqg/Kg. O índice de peróxidos determina todas as substâncias, em miliequivalentes de peróxido por 100g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio, os peróxidos são os produtos primários da oxidação lipídica (IAL, 2008). O iodeto de potássio é fortemente oxidante, esse método mostra as substâncias resultantes da oxidação da gordura, um evento indesejável que promove alterações que comprometem a qualidade do óleo. A ANVISA (1999) delimita o valor para índice de peróxido de no máximo 10, para os óleos de algodão, amendoim, arroz, canola, girassol, coco, entre outros. Dentre as espécies estudadas, o óleo de licuri foi o único que apresentou índice de peróxido dentro deste padrão estabelecido, 1,017 meqg/Kg, possivelmente pelo caráter saturado das cadeias hidrocarbonadas, pois a rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, porque a formação do radical livre é energeticamente desfavorável (OLIVEIRA et al., 2007). Todas as espécies diferiram estatisticamente e o valor mais elevado foi o do óleo de *Magonia pubescens* ('Timbó'), 190,285 meqg/Kg, o que mostra elevada probabilidade de rancificação oxidativa.

Umidade, oxigênio do ar e aquecimento são fatores que promovem alterações hidrolíticas, oxidativas e térmicas em óleos e gorduras, diminuindo a qualidade e modificando sua estrutura. A degradação dos triglicerídeos é proporcional ao grau de insaturação e os produtos resultantes são os ácidos graxos livres e ácidos graxos oxidados (JORGE et al., 2005). O comprimento da cadeia graxa e o grau de insaturação são características importantes que influenciam algumas propriedades de biodiesel, como massa específica, viscosidade cinemática e estabilidade à oxidação. Quanto maior o comprimento da cadeia e o grau de saturação, maior a massa específica e a viscosidade cinemática. A presença de duplas ligações favorece a formação de radicais livres e viabiliza a oxidação, o que pode ser um empecilho durante o armazenamento e transporte do combustível. Assim a determinação do perfil

cromatográfico em ácidos graxos dos óleos é um parâmetro importante e está apresentado na tabela 3.

Tabela 3. Distribuição de ácidos graxos (%) nos óleos de licuri, mamoinha, timbó e soja

Composição média (%) em ácido graxo dos óleos				
Ácido graxo <sup>1</sup>	Licuri	Mamoninha	Timbó	Soja
6:0	0,38	-	-	-
8:0	13,81	-	-	-
10:0	8,01	-	-	-
12:0	51,68	-	-	-
14:0	14,02	0,09	-	-
16:0	4,45	8,38	8,76	12,77
16:1n-7	-	0,36	6,87	-
18:0	-	6,81	2,06	4,04
18:1n-9	5,88	33,84	21,19	29,37
18:1n-7	-	1,90	23,93	1,92
18:2n-6	-	2,07	4,43	51,90
18:3n-3	-	0,48	0,23	-
20:0	-	13,35	8,93	-
20:1n-9	-	27,55	5,71	-
AGI MM 324 <sup>2</sup>	-	0,33	3,49	-
22:0	-	3,05	6,14	-
22:2n-9	-	0,56	0,73	-
AGI MM 382 <sup>2</sup>	-	-	2,92	-
24:0	-	0,67	3,91	-
26:0	-	z0,09	0,69	-
AGS <sup>3</sup>	92,35	32,44	25,89	16,81
AGI <sup>4</sup>	5,88	67,09	74,10	83,10

<sup>1</sup>Nomes comuns: 6:0 (Ácido caprótico), 8:0 (Ácido caprílico), 10:0 (Ácido caprico), 12:0 (Ácido láurico), 14:0 (Ácido mirístico), 16:0 (Ácido palmítico), 16:1n-7 (Ácido palmitoléico), 18:0 (Ácido esteárico), 18:1n-9 (Ácido oleico), 18:1n-7 (Ácido vacênico), 18:2n-6 (Ácido linoléico), 18:3n-3 (Ácido linolênico), 20:0 (Ácido araquídico), 20:1n-9 (Ácido gondoico), 20:1n-11 (Ácido paullínico), 22:2n-9 (Ácido erúico), 22:0 (Ácido behênico), 24:0 (Ácido lignocérico), 26:0 (Ácido cerótico) <sup>2</sup>Constituintes não identificados. <sup>3</sup>AGI: Ácidos Graxos Insaturados. <sup>4</sup>AGS: Ácidos Graxos Saturados.

Conforme dados do perfil cromatográfico (tabela 3) a constituição principal dos óleos de mamoinha, timbó e soja é de ácidos graxos insaturados, entre 67,09 e 83,10, enquanto o óleo de licuri é rico em ácidos graxos saturados (92,35%). Segundo dados de literatura os óleos de soja, milho (SILVA, 2005) e girassol (TAVARES, 2009) apresentam teor de insaturação acima de 80 % e são ricos em ácido oléico e linoleico. Salles et al (2010) que analisaram a potencialidade do óleo de licuri como biodiesel, também encontraram preponderância de ácidos graxos saturados neste óleo (85%), com destaque para o ácido

láurico (42%) e mirístico (16%). Os únicos ácidos insaturados detectados por Salles (2010) foram o oleico com 12% e o linoleico com 3% , enquanto na amostra aqui avaliada apenas a presença de ácido oleico foi detectada com 5,88%.

Quanto ao perfil cromatográfico em ácidos graxos dos óleos de timbó e mamoinha (tabela 3), amostras sem estudos prévios na literatura até o presente momento, as principais diferenças estão no tipo de ácido graxo insaturado preponderante. No óleo de Timbó (*Magonia pubescens*), o ácido oléico e vacênico são os majoritários, enquanto no óleo de mamoinha (*Dilodendron bipinnatum*), o ácido oleico e gondóico são preponderantes. Quanto aos ácidos graxos saturados, o ácido araquídico e o palmítico são os encontrados com maiores teores nas duas amostras.

A estrutura molecular dos ésteres formados após a transesterificação depende das características estruturais do óleo vegetal de origem, que pode variar de acordo com fatores edafo-climáticos, variações genéticas, cultivares, grau de amadurecimento na época da coleta, cultivares e condições de armazenagem das sementes até a extração (COSTA et al, 2011). Assim é importante destacar a variação observada na composição química das amostras de timbó e mamoinha aqui descritas no capítulo 2, em comparação com as analisadas no capítulo 1. Embora os mesmos constituintes majoritários tenham sido encontrados nas amostras, variações nos teores relativos puderam ser observadas, fato este já esperado, pois se tratam de espécies não domesticadas, com amostras coletadas em épocas distintas, sujeitas assim a variações climáticas e/ou distintos graus de amadurecimento.

### 2.3.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE METÁLICO DE TIMBÓ (BMT)

Considerando a disponibilidade de óleo extraído e a menor acidez observada pelo óleo de timbó, em comparação ao da mamoinha, este foi selecionado para um estudo de produção de biodiesel. Pela composição química dos ácidos graxos determinada por cromatografia (tabela 3, figura 6) foi possível calcular a Massa Molar Média dos ésteres metílicos (306,75) e a Massa Molar dos óleos vegetais (916,26), dados estes necessários para a otimização da conversão do óleo em biodiesel.

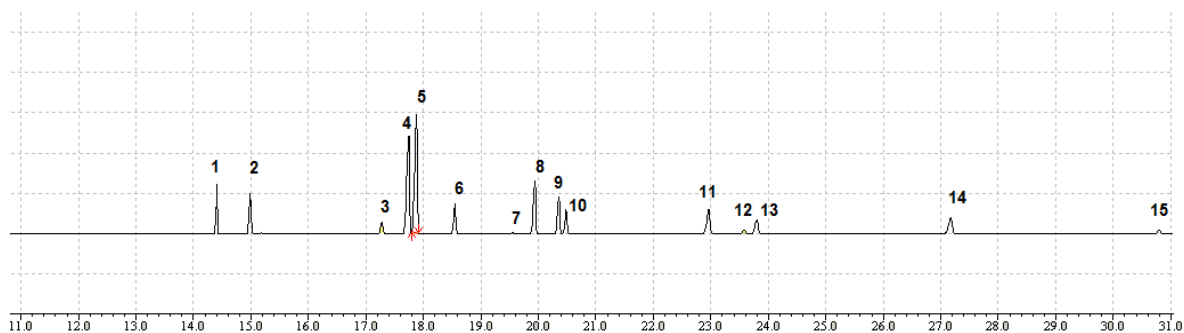


Figura 6. Cromatograma dos ésteres metílicos do timbó (ácido palmítico 1, ácido palmitoléico 2, ácido esteárico 3, ácido oleico 4, ácido vacênico 5, ácido linoleico 6, ácido linolênico 7, ácido araquídico 8, ácido gondoico 9, ácido MM 324 10, ácido behênico 11, ácido erúxico 12, ácido MM 382 13, ácido lignocérico 14 e ácido cerótico 15).

A reação de transesterificação para a produção de biodiesel é a reação de triglicerídeo, de origem animal ou vegetal, com um álcool, em geral metanol ou etanol) para formação de ésteres alquílicos (LÔBO, 2009). Esta reação ocorre em presença de catalisadores, que podem ser bases, ácidos ou enzimas. A transesterificação por catálise básica homogênea é mais rápida e mais eficiente em conversão de ésteres do que a catálise ácida, e têm a vantagem de seu produto ser menos corrosivo para os equipamentos industriais, sendo o processo industrial mais frequentemente utilizado (ZHOU et al, 2003; MURUGESAN et al., 2009; LÔBO et al, 2009; SALLES et al, 2010). Como catalisadores podem ser empregados alcóxidos, que tem a desvantagem de serem mais sensíveis a água, ou hidróxidos (NaOH ou KOH), que são os mais utilizados pelo menor custo (LÔBO et al., 2009).

Além do tipo de catalisador e das características dos reagentes como presença de água e ácidos graxos livres, fatores como proporção molar álcool/óleo, temperatura e quantidade de catalisador podem influenciar no curso da transesterificação (MURUGESAN et al., 2009). Assim com o intuito de obter o máximo de rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos que irão constituir o Biodiesel Metílico de Timbó, foram realizados ensaios testando os principais fatores que influenciam no rendimento da reação de transesterificação, relação molar álcool: óleo, porcentagem de catalisador (KOH) em relação à massa de óleo utilizada. A temperatura foi fixada em 70 °C e o tempo reacional em duas horas. Em um primeiro ensaio, a quantidade de catalisador foi fixada em 1,3 % em relação à massa de óleo utilizada e determinou-se a melhor relação molar álcool: óleo, entre três níveis 4:1, 8:1 e 12:1 (Tabela 4). Em um segundo ensaio, a relação molar foi fixada em 8:1 e variou-se a porcentagem do catalisador em três níveis, 0,5%, 1,3% e 2,0% (Tabela 5). Pelos rendimentos de ésteres em

m/m determinou-se as melhores condições operacionais e os rendimentos obtidos se encontram nas tabelas 4 e 5, a seguir.

Tabela 4. Valores médios do rendimento de ésteres metílicos de timbó obtidos pelo processo de transesterificação, com temperatura e catalisador fixados em 70 °C e 1,3% de KOH, respectivamente, e variável relação molar álcool: óleo em três níveis.

<b>Relação molar álcool: óleo</b>	<b>% rendimento em ésteres*</b>
4:1	74 <sub>a2</sub>
8:1	80 <sub>a3</sub>
12:1	72 <sub>a1</sub>

\*Significância a 0,05% de probabilidade

Quando a reação é realizada utilizando uma base como catalisador, recomenda-se que a reação seja conduzida próxima ao ponto de ebulição do álcool empregado, no caso metanol. Murugesan et al. (2009) afirmam que em condições onde a relação molar álcool:óleo é de 6:1, ou seja, 100% de excesso de metanol, a temperatura deve variar entre 60 e 80<sup>0</sup> C, acima disso o efeito no rendimento em ésteres é negativo. Zhou et al. (2003) realizaram experimentos para determinar as condições de temperatura, relação molar álcool:óleo e concentração de catalisador ótimas para converter o óleo de girassol em ésteres. Neste caso o rendimento em ésteres foi maior à medida que se elevava a temperatura.

A relação molar entre o álcool e o óleo influenciou nos rendimentos em ésteres obtidos e o melhor resultado foi obtido no nível de relação molar metanol: óleo 8:1. Tanto na relação molar álcool:óleo de 4:1, como de 12:1, os menores rendimentos foram obtidos. A reação de transesterificação é um equilíbrio onde um lipídio reage com um álcool, na proporção estequiométrica de 1:3, para formar ésteres e um subproduto, o glicerol. Considerando este equilíbrio é necessário um excesso de álcool para forçar o seu deslocamento no sentido do produto desejado. Por outro lado, um excesso muito grande de metanol pode dificultar a separação da glicerina, pois há um aumento na sua solubilidade e decréscimo no teor de ésteres, pois uma parte do glicerol fica retido junto ao biodiesel (MEHER et al., 2006; MURUGESAN et al., 2009). Quando a separação da glicerina não é completa, há o risco de aumentar os níveis de glicerina livre e total acima das especificações de biodiesel recomendadas pelas normas técnicas de regulamentação, como a ASTM e EN.

Tabela 5. Valores médios do rendimento de ésteres metílicos de timbó obtidos pelo processo de transesterificação, com temperatura e relação molar álcool: óleo fixado em 70<sup>0</sup> C e 8:1, respectivamente, e a variável concentração de catalisador KOH em três níveis.

<b>% de catalisador KOH*</b>	<b>% rendimento em ésteres**</b>
0,5	86 <sub>a3</sub>
1,3	80 <sub>a2</sub>
2,0	57 <sub>a1</sub>

\*Massa de KOH em relação a 100 g de óleo \*\*A nível de 0,05% de probabilidade

Para o óleo de timbó, à medida que a concentração do catalisador KOH aumentou, o rendimento em ésteres decresceu e determinou-se que a melhor concentração foi 0,5% de KOH em relação à massa de óleo utilizada.

Antolín et al. (2002) estudaram a otimização do processo de transesterificação do óleo de girassol, variando a concentração do catalisador, 0,28 e 0,55%, a quantidade de metanol (duas e três vezes a quantidade estequiométrica) e a temperatura de 60 e 70<sup>0</sup> C e definiram a melhor combinação de variáveis: 0,28% de catalisador, 3 vezes a quantidade estequiométrica de metanol a 70<sup>0</sup>C.

Concentrações do catalisador muito baixas podem não ser suficientes para iniciar a metanólise e concentrações muito altas podem favorecer a formação de sabões e reduzir o rendimento da reação (SHALA et al., 2010). A quantidade excessiva de catalisador também aumenta o custo de operação sem maiores rendimentos pois a dificuldade de remoção após a reação se completar é maior (MURUGESAN et al., 2009).

Considerando os resultados acima obtidos, para a produção de BMT a partir de metanol e empregando-se KOH como catalisador o seguinte sistema reacional foi selecionado: relação metanol:óleo de 8:1, teor de catalisador de 0,5 %, na temperatura de 70<sup>0</sup>C, pelo tempo de reação de 60 minutos.

#### 2.3.4 ANÁLISE DO BIODIESEL METÍLICO DE TIMBÓ (BMT)

Avaliar e monitorar a qualidade do biodiesel é de fundamental importância para que a aceitação no mercado seja assegurada, pois o combustível dentro das especificações pré-determinadas garante um bom funcionamento e aumenta o tempo de vida útil do motor.

Dentre os parâmetros instituídos nas normas, existem os que são equivalentes ao diesel mineral, como viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, PEFF, teor de enxofre e cinzas sulfatadas, os quais se podem inferir sobre a qualidade do biodiesel. Os outros parâmetros são originados das análises de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria oleoquímica (LÔBO et al., 2009; MURUGESAN et al., 2009). Baseado em normas já existentes, como a da Europa (EN) estabelecido pela CEN e dos Estados Unidos (ASTM), a Resolução ANP nº 07 de 19.03.2008 – DOU 20.03.2008. Regulamento Técnico ANP nº 01/2008 fixa os parâmetros de qualidade do biodiesel para que estejam adequados para as condições brasileiras.

Na Tabela 6 a seguir, encontram-se os resultados obtidos da análise do biodiesel metílico de timbó e as especificações correspondentes.

Tabela 6. Características físicas e químicas do BMT

<b>PROPRIEDADE ANALISADA</b>	<b>MÉTODO DE ANÁLISE</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO</b>	<b>RESULTADO OBTIDO</b>
Aspecto e cor	Visual	-	Nota 1	L.I.I.
Massa específica a 20 <sup>o</sup> C	ASTM D 1298	Kg/m <sup>3</sup>	850-900	877,1
Viscosidade cinemática a 40 <sup>o</sup> C	ASTM D 445	mm <sup>2</sup> /s	3,000-6,000	6,018*
Teor de água	ASTM D 6304	mg/kg	500	778*
Ponto de fulgor	ASTM D 93	<sup>o</sup> C	100,0 mín	147,0
Teor de éster	EN 14103	% massa	96,5 mín	91,8 *
Resíduo de carbono	ASTM D 4530	% massa	0,05 máx	0,01
Cinzas sulfatadas	ASTM D874	% massa	0,020 máx	0,007
Enxofre total	ASTM D5453	mg/kg	50 máx	1,6
Sódio + Potássio	NBR 15553	mg/kg	5 máx	2,3
Cálcio + Magnésio	NBR 15553	mg/kg	5 máx	2,4
Fósforo	NBR 15553	mg/kg	10 máx	1,9
Corrosão ao cobre	ASTM D 130	-	1 máx	1
Ponto de entupimento (PEFF)	ASTM D 6371	<sup>o</sup> C	19,0 máx	7
Índice de acidez	ASTM D 664	mgKOH/g	0,5 máx	0,6*
Glicerol livre	ASTM D 6584	% massa	0,02 máx	0,027*
Glicerol total	ASTM D 6584	% massa	0,25 máx	0,319*
Monoglicerol	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,758
Diglicerol	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,391
Triglicerol	ASTM D 6584	% massa	Anotar	0,358
Metanol	EN 14110	% massa	0,20 máx	0,04

Estabilidade oxidativa a 110 <sup>0</sup> C	EN 14112	Horas	6 mín	7,9
--	----------	-------	-------	-----

\* Valores fora das especificações da ANP.

A densidade relativa é a razão da massa de determinado volume da amostra líquida a 20 °C, pela massa de igual volume de água pura a 4 °C. A massa específica dos ésteres alquílicos constituintes do biodiesel está diretamente relacionada com sua estrutura molecular. Quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica e do seu grau de saturação, maior a densidade do combustível, ou seja, as gorduras são mais densas do que os óleos. Normalmente, a massa específica do biodiesel é mais elevada do que a do diesel mineral, em torno de 864,7 kg/m<sup>3</sup> a 20<sup>0</sup> C (PEREIRA, 2007). O Biodiesel Metílico de Timbó apresentou densidade de 877,1 kg/m<sup>3</sup>, que se encontra dentro das especificações determinadas e se comporta semelhante a outros óleos, como o de soja 882,8 kg/m<sup>3</sup> (CANDEIA, 2008), de canola, 880 kg/m<sup>3</sup> (ALBUQUERQUE, 2006), algodão 882,6 kg/m<sup>3</sup>, girassol 883,6 kg/m<sup>3</sup>, dendê 882,3 kg/m<sup>3</sup> e gordura como o sebo bovino, 870,3 kg/m<sup>3</sup> (SANTOS, 2010), mostrando valor intermediário entre os óleos e gorduras, devido ao perfil de ácidos graxos presentes na amostra. Esse parâmetro pode restringir o uso de determinada matéria-prima por influenciar no processo de injeção do combustível e preparação deste para a ignição automática.

O ponto de fulgor se relaciona com o peso molecular e composição estrutural das amostras no que se refere a presença de compostos pequenos e mais facilmente volatilizáveis e maior composição de ácidos graxos saturados, que necessitam de menor energia para entrar em combustão (SANTOS, 2010). Esse parâmetro indica a temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão e a presença de álcool na amostra influencia nos resultados obtidos. Conforme a Tabela 6, o BMT apresentou valor de 147<sup>0</sup> C, ou seja, acima do valor mínimo permitido pela ANP, significando maior segurança no transporte, armazenagem, manuseio e utilização do que o diesel convencional.

Um dos entraves para a substituição do diesel convencional pelo biodiesel em regiões de clima frio são suas propriedades de fluxo. A baixas temperaturas ocorre a formação de cristais parafínicos, que podem restringir ou impedir o fluxo livre do combustível nas tubulações e filtros (KNOTHE et al., 2006). O Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) fornece a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições. O limite máximo do PEFF para o B100 estabelecido pelo Regulamento Técnico n° 1 da Resolução 7 de 2008 da ANP é de 19 °C para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e o Estado da Bahia. Altos teores de ácidos graxos saturados elevam a temperatura de congelamento. Como

exemplos, o biodiesel de babaçu, com elevado teor de saturados, apresentou PEFF de 14<sup>o</sup> C, enquanto que o biodiesel de soja, rico em insaturados, foi de -4<sup>o</sup> C, o BMT apresentou um valor intermediário, de 7<sup>o</sup> C, condizente com a sua composição graxa e dentro da especificação exigida pela ANP.

As cinzas sulfatadas é um teste que determina a concentração de contaminantes inorgânicos no biodiesel, principalmente de metais residuais oriundos do catalisador após o processo de transesterificação, que poderiam causar danos por abrasão no motor (LÔBO et al., 2009). O BMT apresentou teor de cinzas bem abaixo do limite máximo permitido pela ANP.

O enxofre e seus derivados são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus componentes, promovendo o desgaste dos motores, por corrosão ou formação de depósitos. O biodiesel puro possui quantidades muito baixas de enxofre e quando adicionado ao diesel, reduz os teores elevados desse elemento no diesel mineral e as emissões nocivas ao meio ambiente. O BMT possui teor de enxofre bem abaixo das especificações da ANP.

A viscosidade cinemática é uma propriedade fluidodinâmica que expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade (ASTM D 445). É uma propriedade também dependente da estrutura molecular dos ésteres alquílicos, a viscosidade será tanto menor quanto maior o grau de insaturação da molécula. Knothe e Steidley (2005; 2007) investigando sobre a influência dos componentes estruturais dos ésteres do biodiesel sobre a viscosidade, observaram que a introdução de uma ligação dupla na posição *cis* na cadeia promove a redução da viscosidade. Já ligações duplas de configuração *trans*, elevam a viscosidade dos ésteres, porém o efeito é menor do que comparada aos compostos saturados com igual número de carbonos. Esse fato é importante quando se usa óleos de fritura, que contém amostras ricas em cadeias *trans*. A adição de um grupo OH na cadeia graxa aumenta a viscosidade, como pode ser observado no metil ricinoleato, característico do óleo de mamona, e que é um dos causadores da alta viscosidade desse óleo (21,6 a 37,8 °C) (KNOTHE e STEIDLEY, 2005).

A viscosidade cinemática influencia diretamente na queima do combustível na câmara de combustão do motor, altos valores implicam em heterogeneidade de combustão, diminui a eficiência de atomização na câmara de combustão e pode levar a deposição de resíduos no motor (LÔBO et al., 2009). Já valores de viscosidade abaixo da faixa limite podem levar ao desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. O BMT apresentou viscosidade próximo ao limite máximo especificações determinadas pela ANP, um pouco acima, o que não seria um impedimento

para seu uso como combustível e sim um motivo para uma melhor investigação sobre o processo de obtenção do biodiesel e se existe uma relação com os teores de glicerina livre e total acima das especificações da ANP.

Além da estrutura molecular dos ésteres alquílicos, outros fatores podem causar variações na qualidade do biodiesel, como a presença de contaminantes, como o fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, altos teores de glicerina livre e total e presença de água.

A glicerina livre é um importante parâmetro no controle de qualidade do biodiesel, pois indica se a separação foi insuficiente ou a purificação ineficiente, embora o BMT tenha apresentado teor de glicerina bem próximo do limite permitido pela ANP, foi acima do valor estipulado, indicando assim que o processo de purificação deve ser melhorado. A glicerina residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel e a presença de sabões residuais pode elevar a concentração de glicerina, devido à formação de emulsões (LÔBO et al., 2009). O problema da presença em teores maiores de glicerina no biodiesel é que esta não se separa facilmente, o que aumenta a viscosidade do biodiesel. Desta forma, além do sistema de injeção do motor poder ser prejudicado, depósitos no fundo dos tanques de combustível podem ser formados, atraindo outros contaminantes como a água, levando a um aumento de corrosão do motor e redução da vida útil (LOUZEIRO, 2008).

A presença de mono, di e triglicerídeos em uma amostra forma a glicerina combinada, parâmetro que também avalia a eficiência da conversão. Este fator indica se a reação foi incompleta, pois são compostos intermediários do processo, podendo haver formação de emulsão e sabões e aumentar a viscosidade do combustível, o que reduz a eficiência de combustão promovendo o entupimento de filtros e formação de depósitos no motor. A soma da glicerina livre com a glicerina combinada é denominada glicerina total. Para as normas brasileiras o limite máximo é de 0,25% (LÔBO et al., 2009). Esses teores, principalmente o teor de monoglicerídeos, que contribuíram para que a glicerina total do BMT fosse de 0,319 e assim superior ao permitido pela ANP, indicam que a conversão deve ser melhorada.

Os catalisadores utilizados pelo processo de transesterificação podem gerar contaminação na produção, por isso, os teores são analisados. O teor de fósforo é avaliado por causa da presença de fosfolipídeos nos óleos vegetais, que são antioxidantes naturais. Cálcio e magnésio também são avaliados. Todos esses teores estão abaixo do limite determinado pela Resolução da ANP.

A presença de água é um parâmetro importante, pois promove a hidrólise do biodiesel, a proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos e deve ser monitorado durante o armazenamento do combustível, pois o biodiesel

é higroscópico (LÔBO et al., 2009). O teor de água em BMT foi considerado acima do permitido pela especificação da ANP, indicando também que o processo de secagem deve ser melhorado.

A corrosão ao cobre é um teste utilizado também para o diesel mineral e testa a corrosão de materiais em contato com o combustível, é um teste comparativo com uma escala de corrosividade padrão. O BMT apresentou valor 1 para a corrosividade, não sendo corrosivo à peças de cobre, ligas e outros metais.

O monitoramento do índice de acidez durante o processo de estocagem é importante, pois indica a presença de água neste período. A elevada acidez no biodiesel afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (DANTAS, 2006). O BMT apresentou acidez um pouco acima da especificação da ANP, o que pode ser modificado por pré-tratamento do óleo bruto, melhoria no processo de purificação ou modificações no processo de transesterificação, realizado em duas etapas, por exemplo. Santos (2010b) avaliou o pré-tratamento do óleo bruto de algodão utilizando soda cáustica e temperatura seguido de lavagem e secagem, após a transesterificação, obteve redução do índice de acidez e elevou a conversão em metil-ésteres para dentro dos limites da ANP.

A transesterificação realizada em duas etapas, Transesterification Double Step Process (TDSP), é realizada em uma primeira etapa de esterificação com catálise ácida, para reduzir os ácidos graxos livres, minimizando a formação de sabões na segunda etapa de transesterificação com catalisador básico (NAIK et al., 2008; ZHANG e JIANG, 2008), o uso de condições supercríticas (MINAMI e SAKA, 2006) ou empregando enzimas catalisadoras (LAI et al., 2005). Samios et al. (2009) apresentam um procedimento diferente em que a catálise básica ocorre antes da catálise ácida. Após a transesterificação com catalisador básico, álcool e catalisador ácido são adicionados à mistura reacional. Nessas condições, o ácido age simultaneamente como neutralizador e reage com mono, di e triglicerídeos residuais e com sabões, resultando em altas conversões e produto final com alto grau de pureza.

A composição de ácidos graxos em óleos ou gorduras é o fator que mais influencia a oxidação. Uma maior quantidade de ácidos graxos saturados confere ao biodiesel mais estabilidade oxidativa, e a presença de duplas ligações reduz a energia necessária para a ruptura das ligações C-H na posição alílica viabilizando a oxidação. O biodiesel de babaçu, que em sua constituição predomina o laurato, possui alta estabilidade oxidativa.

Em um estudo comparativo, Santos (2010) encontrou a estabilidade oxidativa na seguinte ordem decrescente: dendê, sebo bovino, algodão e girassol. Os biodieseis de algodão

e girassol são ricos em insaturados e os valores de estabilidade oxidativa a 110<sup>0</sup> C foram de, 2,93 h e 2,88 h, bem semelhantes e inferiores ao fixado pela ANP (mínimo de 6 hs). O biodiesel de sebo bovino que apresenta maior quantidade de saturados em sua composição não mostrou a melhor estabilidade (7,53 h) quando comparado ao dendê. Como o biodiesel de dendê é rico em compostos poliinsaturados com duplas conjugadas ou dienos e as ligações dos polienos conjugados sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup> são termodinamicamente mais estáveis do que a de dienos isolados, que a estabilidade dos compostos aumenta e conseqüentemente a estabilidade oxidativa, que foi de 17,47 h.

A estabilidade oxidativa a 110<sup>0</sup>C de *Guizotia abyssinica*, *Jatropha curcas* e *Pongamia pinnata*, foi 1,02 h, 3,23 h e 2,35 h, respectivamente, atribuído a presença em alta proporção de ácido linoléico, 71,7% e outros insaturados (SARIN et al., 2009). Já a estabilidade do BMT foi de 7,9 hs, ou seja acima do fixado pela ANP.

O resíduo de carbono indica a tendência de um combustível de formar depósitos de carbono. Este parâmetro é mais importante para o biodiesel do que para o diesel, pois mostra uma alta correlação com a presença de ácidos graxos livres, glicerídeos, sabões, polímeros, ácidos graxos altamente insaturados e impurezas orgânicas (MEHER et al., 2006). O BMT apresentou valor (0,01%) bem abaixo do especificado pelas normas da ANP, 0,05%, o que é um aspecto positivo para o uso deste combustível em motores a diesel, pois não apresenta tendência em formar compostos de carbono, que podem reduzir a vida útil deste.

O teor de metanol verificado na amostra de BMT (0,04%) foi bem abaixo do limite das normas da ANP (0,20%). A presença de altos níveis de álcool em uma amostra causa aceleração na deterioração dos componentes do motor (MEHER et al., 2006)

## 2.4 CONCLUSÕES

As características físico-químicas dos óleos estudados (licuri, timbó e mamoinha) não apresentaram semelhanças com o óleo de soja, comumente utilizado para produção de biodiesel, entretanto isso não é fator impeditivo para o uso destes óleos como biodiesel.

O óleo de mamoinha apresentou índice de acidez muito acima do limitado pelos padrões internacionais da AOCS e da ANVISA, indicando elevada presença de ácidos graxos livres e alto grau de degradação oxidativa, o que favorece a saponificação durante o processo de transesterificação e não é desejável para fins carburantes.

Segundo os índices apresentados, o óleo de licuri e o óleo de 'timbó', em termos de saturação de cadeia de ácidos graxos, ácidos graxos livres e teor de triglicerídeos,

demonstraram ter qualidade para uma boa conversão de ésteres no processo de produção de biodiesel.

Como para o óleo de timbó não foram encontrados relatos na literatura de dados visando sua aplicação como fonte de biodiesel foi selecionado para um estudo de produção de biodiesel. Na avaliação de parâmetros para a produção de BMT pela rota metálica em meio básico, na temperatura de 70°C e tempo reacional de 60 min, verificou-se que as relações molares álcool:óleo muito baixas ou muito elevadas reduzem o rendimento, assim como o aumento da concentração de catalisador. Desta forma as condições reacionais reacional empregadas para a produção de biodiesel de timbó foram relação metanol:óleo de 8:1, teor de catalisador de 0,5 %, na temperatura de 70°C, pelo tempo de reação de 60 minutos.

O BMT apresentou características físicas e químicas dentro dos limites da ANP para a maioria dos testes realizados, porém os resultados de teor de água, éster, glicerol, glicerol total, índice de acidez e viscosidade cinemática mostraram que há necessidade de ajustes no processo de obtenção e/ou purificação do biodiesel.

## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, G. A. de. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola ( *Brassica napus* )**. Dissertação (mestrado), UFPB/CCEN, João Pessoa, Paraíba, 2006, 100 p:Il.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais, **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 82 - 87, 1999.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PÉREZ, C.; RAMIREZ, A. I. Optimisation of Biodiesel production by Sunflower Oil Transesterification. *Bioresource Technology*, v. 83, p. 111-114, 2002.

AOCS. American oil Chemists, Society. **Official and tentative methods of the American Oils Chemists Society**, Champaign, IL. 1993.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 9, p. 363-378, 2005.

BONDIOLLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. *Topics in catalysis*. v. 27, p.1-4, 2004.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. Tese (doutorado), UFPB/CCEN, João Pessoa, PB, 2008. 132 p.:II.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 207p, 2003.

CHAVES, A. T. C. A. **Otimização do processo de Produção de Biodiesel Etilico do Óleo de Girassol (*Heliantus annus*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. Dissertação (mestrado) – UFPB/CCEN, João Pessoa, 63 p., 2008.

COSTA, T.L. Propriedades físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona. Dissertação de mestrado. Mestrado em Engenharia agrícola. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Recursos Naturais. Campina Grande, PB, 2006, 113 fs.il.

COSTA, P.A.; BALLUS, C.A.; TEIXEIRA FILHO, J.A. ; GODOY, H.T. Fatty acids profile of pulp and nuts of Brazilian fruits. *Cienc. Tecnol. Aliment*. v.31, n.4, p. 950-954, 2011.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

DANTAS, H. J. Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado de óleo de algodão (*Gossypium hirsutum*). Dissertação apresentada ao Centro de ciências exatas e da natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de mestre em química. Paraíba, 122 p., 2006a.

DANTAS, M. B. Obtenção, caracterização e Estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.). Dissertação apresentada ao Centro de ciências exatas e da natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de mestre em química. Paraíba, 122 p., 2006b.

DEUS, T. N de. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) para uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (O/A).** Dissertação (mestrado), Universidade Católica de Goiás, Goiânia, GO, 2008. 75 p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo, p.1020, 2008.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. *JAACS*, 83 (10), 823-833 p., 2006.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, 1059-1065, 2005.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, v. 86, p. 2560-2567. 2007.

LAI, C.-C.; ZULLAIKAH, S.; RAMJAN, V.; JU, Y.-H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 80, p.331-337, 2005.

LIMA, J. R. de O.; SILVA, R. B. da; SILVA, C. C. M. da; SANTOS, L. S. S. dos; SANTOS Jr., J. R. dos; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. de. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p.600-603, 2007.

LÔBO, I. P. ; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOUZEIRO, H. C. **Determinação de glicerina livre em biodiesel utilizando métodos de análises espectrofotométrico e cromatográfico CG-DIC.** Dissertação (mestrado), UFMA. São Luís, MA, 2006. 53 f.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15, 1999.

MACEDO, G.A.; MACEDO, J.A. Biodiesel: produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 32:38-46, 2004.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Review*, v.11, p. 1300-1311, 2005.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p. 248-268, 2006.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*, v. 85, p. 2470-2483. 2006.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZECHZHAIN, N. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p.825-834, 2009.

NAIK, M.; MEHER, S. N.; NAIK, L. M. das. Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p.354-357, 2008.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E.A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

RAMOS, M.J.; FERNÁNDEZ, C.M.; CASAS, A.; RODRIGUÉZ, L.; PÉREZ, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100: 261-268, 2009.

RAMOS, L. P.; KUČEK, K; DOMINGOS, A. K.; WILHEM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biociência, Ciência e Desenvolvimento*, 2003.

SARIN, R.; SHARMA, M.; KHAN, A. A. Studies on *Guizotia abyssinica* L. oil: Biodiesel synthesis and process optimization. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 4187-4192, 2009.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino.** Dissertação (mestrado), UFRN, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, Rio Grande do Norte, 2010a, 183 f.

SANTOS, I. C. F. dos; CARVALHO, S. H. V.; SOLLETTI, J. I.; SALLES, W. F. de La; SALLES, K. T. da S. de La; MENEGHETTI, S. M. P. Studies of *Terminalia catappa* L. oil: Characterization and biodiesel production. *Bioresource Technology*, 99, p. 6545-6549, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHAHLA, S.; CHENG, N. G.; YUSOFF, R. An Overview on Transesterification of Natural Oils and Fats. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 15, p. 891-904, 2010.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2005, 64 p.

ROSA, M. S. Produção de biodiesel a partir de materiais com altos teores de ácidos graxos livres. Dissertação (mestrado). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007. 90 f. il., graf., tab.

ZHANG, J.; JIANG, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8995-8998, 2008.

ZHOU, W.; KONAR, S. K.; BOOCOOCK, D. G. B. Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzed Ethanolysis of Vegetable Oils. *Journal American Oil Chemistry Society*, v. 80, n. 4, p. 367-371, 2003.

## CONCLUSÃO GERAL

A análise por cromatografia gasosa dos ésteres de ácidos graxos dos óleos de sementes é uma ferramenta importante para avaliar preliminarmente a potencialidade de determinadas fontes de oleaginosas para a produção de biodiesel. No presente trabalho foi possível selecionar dentre diferentes espécies, gêneros e famílias encontradas no semiárido baiano, quais apresentavam melhor composição de ácidos graxos e teor de óleo para a produção de biodiesel.

As espécies da família Sapindaceae, *Dilodendron bipinnatum*, *Magonia pubescens* A. St.-Hill e *Paullinea* sp. foram selecionadas como promissoras para produzir biodiesel por apresentarem elevados teores de óleos nas sementes, acima de 25%, e a composição dos ácidos graxos basicamente monoinsaturada, e não apresentando elevados teores de ácidos graxos polinsaturados que aumentam a susceptibilidade à oxidação ou ácidos graxos de cadeia longa, reforçando o seu potencial para produção de biocombustível.

As características físico-químicas dos óleos mostraram que o óleo de *Dilodendron bipinnatum* apresenta elevado teor de acidez inviabilizando o processo de transesterificação e produção do biodiesel sem tratamento prévio. O óleo de timbó (*Magonia pubescens* A. St.-Hill) apresentou características de saturação de cadeia de ácidos graxos, teor de ácidos graxos livres e de triglicerídeos satisfatórias e esses resultados foram fundamentais para definir a rota sintética de produção de biodiesel, revelando a importância da caracterização do óleo.

O Biodiesel Metílico de Timbó apresentou características dentro das especificações exigidas pela ANP, porém alguns resultados como índice de acidez, glicerol livre e total, teor de água e viscosidade cinemática revelaram que há necessidade de alguns ajustes no processo de obtenção, separação e/ou purificação do biodiesel.

**ANEXOS****ANEXO 1.** Fruto de timbó (*Magonia pubescens* A. St.-Hil.)

**ANEXO 2.** Fruto de mamoninha (*Dilodendron bipinnatum* Radlk.)**Classificação Botânica**

Reino - Plantae

Divisão - Magnoliophyta

Classe – Magnoliopsidae

Ordem - Sapindales

Família - Sapindaceae

Gênero - Dilodendron

Espécie - bipinnatum

**ANEXO 3.** Resolução Nº 7 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

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

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

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

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

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

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

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

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5%, em volume, a partir de 1º de janeiro de 2010.

**(Nota)**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

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

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

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

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP n° 31 de 21 de outubro de 2008.

**(Nota)**

§ 5º (Revogado).

**(Nota)**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

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

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

*HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA*

## ANEXO 5.

### REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

#### 1. Objetivo

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

#### 2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

#### 2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
--------	--------

NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

**(Nota)**

## 2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish

	Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

### 2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration

EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679

Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)

Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.