

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO PROCESSAMENTO DAS
OLEAGINOSAS AMAZÔNICAS COMADRE-DO-AZEITE (*Plukenethia*
polyadenia) E COMADRE-DO-AZEITE (*Onphalea diandra*)

Matheus Braga Furtado

2014



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO PROCESSAMENTO DAS
OLEAGINOSAS AMAZÔNICAS COMPADRE-DO-AZEITE (*Plukenethia*
Polyadenia) E COMADRE-DO-AZEITE (*Onphalea Diandra*)

MATHEUS BRAGA FURTADO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos
Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da
Universidade Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de
Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA
EMANUEL NEGRÃO MACÊDO

BELÉM, PA – BRASIL.

JUNHO DE 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Furtado, Matheus Braga ,
produção de biodiesel a partir do
processamento das oleaginosas amazônicas
compadre-do-azeite (*plukenethia polyadenia*) e
comadre-do-azeite (*onphalea diandra*) / Matheus
Braga Furtado. - 2014.

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria;
Coorientador: Emanuel Negrão Macêdo.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais
da Amazônia, Belém, 2014.

1. Extração (Química). 2. Biodiesel. 3.
Transesterificação. 4. Óleos vegetais como
combustível. 5. Planejamento experimental. I.
Título.

CDD 22. ed. 660.2842

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO PROCESSAMENTO DAS
OLEAGINOSAS AMAZÔNICAS COMPADRE-DO-AZEITE (*Plukenethia*
polyadenia) E COMADRE-DO-AZEITE (*Onphalea diandra*)

MATHEUS BRAGA FURTADO

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Prof., Dr. Lênio José Guerreiro de Faria.

(FEQ/UFPA- Orientador)

Prof., Dr. Emanuel Negrão Macêdo

(FEQ/UFPA- Co-orientador)

Prof., Dr. Davi do Socorro Barros Brasil

(FEQ/UFPA-Membro)

Prof., Dra. Geormenny Rocha dos Santos

(FEQ/UFPA-Membro)

Prof., Dra. Eloisa Helena de Aguiar Andrade

(MPEG/FAQUIM/UFPA-Membro)

Prof., Dr. Carlos Antônio Cabral dos Santos

(DEM/UFPA-(Membro externo))

BELÉM, PA– BRASIL.

JUNHO DE 2014

*Dedico este trabalho aos meus pais Mateus
e Beatriz, pela dificuldade que passaram
para me educar, e que deram perspectiva
de futuro as suas netas Vanessa, Camila e
Liliane.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus; a minha mãe Beatriz, uma guerreira, mesmo com toda dificuldade, em turno extra, nos colocava em escolas particulares; a meu pai Mateus Paes que mesmo deficiente, trabalhava para nos dar sustento, a minha esposa Eliana Serra e minhas filhas, Vanessa, Camila e Liliane e a meus irmãos, Alfrêdo Braga que foi minha inspiração por sua dedicação aos estudos, Marisa Suely minha única irmã querida e Paulo Sérgio, um craque da bola.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia – PRODERNA, pelo respaldo técnico que me foi propiciado para a realização deste trabalho, bem como a FAPESPA pelo incentivo financeiro.

Aos funcionários do LEQ/UFGA, Mário Carneiro pelas análises e Ferdinando Cardoso pela coleta do material botânico.

Ao Prof. Dr. Alcy Ribeiro pela inestimável ajuda, e ao Doutorando do Laboratório de Química de Combustíveis da UFGA, Rafael Vieira pela realização das análises.

Em especial ao Prof. Dr. José Guilherme Maia idealizador do projeto.

Aos meus Orientadores Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria e Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo, pela paciência e confiança em mim depositada para a realização deste trabalho, bem como a orientação recebida em todos os momentos.

E a banca formada por, Prof Dr. Davi do Socorro Barros Brasil, Prof. Dra Geormenny Rocha dos Santos, Prof. Dra. Eloisa Helena de Aguiar Andrade e Prof. Dr. Carlos Antônio Cabral dos Santos que corrigiram e deram sugestões para melhorar e valorizar este trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO PROCESSAMENTO DAS
OLEAGINOSAS AMAZÔNICAS COMPADRE-DO-AZEITE (*Plukenethia*
Polyadenia) E COMADRE-DO-AZEITE (*Onphalea Diandra*)

MATHEUS BRAGA FURTADO

Junho /2014

Orientadores: LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA

EMANUEL NEGRÃO MACÊDO

Área de Concentração: Uso e **Transformação de Recursos Naturais**

Analisa-se experimentalmente a produção de biodiesel a partir do processamento das oleaginosas amazônicas compadre-do-azeite (*Plukenethia polyadenia*) e comadre-do-azeite (*Onphalea diandra*), como uma alternativa potencialmente viável para compor a matriz energética. Desde a Revolução Industrial no século XIX, a matriz energética mundial sempre foi baseada em combustíveis fósseis. Com a escassez desses combustíveis, a elevação de preços muito ocasionada com os constantes conflitos nas principais regiões produtoras, tem tornado as pesquisas em fontes renováveis cada vez mais atrativas. O estudo de novas fontes de óleos vegetais como alternativa energética é importante para o País, particularmente para os amazônicos; possibilitando estruturar cadeias produtivas de oleaginosas na região, gerando emprego no campo, efeitos distributivos na economia regional e, um vetor de desenvolvimento sustentável na Amazônia, sem agressão ao meio ambiente. A proposta deste trabalho é estudar duas espécies da família euphorbiaceae, as lianas *Plukenethia polyadenia* e *Onphalea diandra*, mais conhecidas como compadre-do-azeite e comadre-do-azeite respectivamente, produtoras de óleo; extrair e caracterizar os mesmos, sugerindo possíveis aplicações e utilizando-os para a produção de biodiesel através de uma transesterificação metálica, utilizando hidróxido de potássio como catalisador, tratando-se o processo com base em ensaios estatisticamente planejados. Verifica-se a influência das variáveis de entrada: concentração óleo/álcool, temperatura e concentração de catalisador na resposta rendimento em biodiesel, através da metodologia de superfície de resposta (RSM) empregando o planejamento de Box-Behnken. Visa-se dessa forma agregar valor a um rejeito da indústria de beneficiamento de caulim, utilizando zeólitas produzidas desse material como catalisador em substituição ao KOH, comparando as eficiências dos dois tratamentos. O planejamento de Box-Behnken se mostrou eficiente para otimizar a catálise homogênea dos biodieseis, concluindo-se que a concentração do catalisador foi a variável controladora do processo de produção dos biodieseis, e o aumento de sua concentração causa influência negativa e indesejável ao rendimento do produto.

Abstract of Thesis presented to PRODENA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

BIODIESEL PRODUCTION FROM THE PROCESSING OF OIL AMAZONIAN
COMPADRE-OF-OIL (*Plukenethia Polyadenia*) and COMADRE-OF-OIL (*Onphalea
Diandra*)

MATHEUS BRAGA FURTADO

Jun/2014

Advisors: LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA
EMANUEL NEGRÃO MACÊDO

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

Analyse experimentally the production of biodiesel from oilseeds processing compadre of Amazonian oil (*plukenethia polyadenia*) and Ruth-of-oil (*Aubrey onphalea*), as a potentially viable alternative to compose the energy matrix. Since the Industrial Revolution in the 19th century, the world energy matrix has always been based on fossil fuels. With the scarcity of such fuels, the rise of prices caused with the constant conflicts in major producing regions, has become the research into renewable sources increasingly attractive. The study of new sources of vegetable oils as alternative energy is important for the Country, particularly for the Amazon; enabling structure of oilseeds production chains in the region, generating employment in the field, distributional effects on regional economy and a vector of sustainable development in the Amazon, no aggression to the environment. The purpose of this work is to study two species of the family *euphorbiaceae*, lianas and *polyadenia Onphalea Plukenethia diandra*, better known as compadre of the olive oil and the olive oil Cummer respectively, oil-producing; extract and characterize them, suggesting possible applications and using them for the production of biodiesel through Transesterification using methyl potassium hydroxide as a catalyst, in the case the process based on statistical tests planned. The influence of input variables: oil/alcohol concentration, temperature and concentration of catalyst on biodiesel yield response by response surface methodology (RSM) employing the Box-Behenken planning. The aim is thus to add value to a tailing kaolin processing industry, using zeolites produced this material as a catalyst to KOH, comparing the efficiencies of the two treatments. The Box-planning Benhken proved efficient to optimize the homogeneous catalysis of the biodieseis, concluding that the concentration of the catalyst was the variable controlling the production process of biodieseis, and the increase of its concentration cause negative and undesirable influence the yield of the product.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 FONTES ALTERNATIVAS	3
2.2 O PROGRAMA BRASILEIRO DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL.,	5
2.3 OBTENÇÃO DO ÓLEO	7
2.3.1 Processo mecânico	7
2.3.2 Processo químico	8
2.4 ÁCIDOS GRAXOS	8
2.5 ESPÉCIES OLEAGINOSAS DA AMAZÔNIA	10
2.6 PROPRIEDADE SECATIVA DOS ÓLEOS VEGETAIS	18
2.7 VIABILIDADE DA RAÇÃO ANIMAL	19
2.8 EUPHORBIACEA	20
2.9 O BIODIESEL	24
2.9.1 Principais processos de produção de biodiesel	24
2.10 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	26
2.10.1 Razão molar álcool/óleo e tipo de álcool	26
2.10.2 Composição do óleo	28
2.10.3 Tipo e quantidade de catalisador	28
2.10.4 Tempo e temperatura	30
2.11 CATÁLISE HETEROGÊNEA	32
2.12 CAULIM	32
2.13 PODER CALORÍFICO.....	35
2.14 PADRONIZAÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL	36
2.14.1 Aspecto	37
2.14.2 Densidade	37
2.14.3 Viscosidade cinemática	37
2.14.4 Ponto de fulgor	38
2.14.5 Número de cetanos	38

CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAL	40
3.2 FRUTOS DE COMPADRE-DO-AZEITE E COMADRE-DO-AZEITE	40
3.3 COLETA DOS FRUTOS DE COMADRE-DO-AZEITE E COMPADRE- DO-AZEITE.....	41
3.4 OBTENÇÃO DO ÓLEO	46
3.4.1 Extração por prensagem	47
3.4.2 Extração por solvente	47
3.4.3 Extração mista	48
3.5 ANÁLISE DA TORTA	48
3.6 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	49
3.7 PROPRIEDADE ADSORVENTE	50
3.8 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	51
3.9 SÍNTESE DO BIODIESEL	52
3.10 OTMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	56
3.11 SÍNTESE DA ZEÓLITA	57
3.12 PADRONIZAÇÃO DOS BIODIESEIS DE COMADRE-DO-AZEITE E COMPADRE-DO-AZEITE.....	59
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO.....	60
4.2 VALOR NUTRICIONAL DAS TORTAS	61
4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	63
4.3.1 Teor de ácidos graxos	64
4.3.2 Propriedades secativas	68
4.4 DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA REACIONAL	70
4.4.1 Óleo de compadre-do-azeite	70
4.4.2 Óleo de comadre-do-azeite	72
4.5 SÍNTESE DOS BIODIESEIS	73
4.6 MODELO FATORIAL DE BOX – BEHNKEN	75
4.7 OTMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE COMPADRE-DO-AZEITE	77
4.8 OTMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE	

COMADRE-DO-AZEITE	85
4.9 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR ZEOLÍTICO	91
4.10 PODER CALORÍFICO DOS BIODIESEIS.....	91
4.11 PARÂMETROS FÍSICO – QUÍMICOS DOS BIODIESEIS	93
4.11.1 Aspecto	95
4.11.2 Massa específica dos óleos e biodieseis de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite	95
4.11.3 Viscosidade cinemática dos óleos e biodieseis de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite	96
4.11.4 Água e sedimentos	98
4.11.5 Ponto de fulgor	98
4.11.6 Índice de acidez	98
4.11.7 Resíduo de carbono	99
4.11.8 Ponto de entupimento	99
4.11.9 Teor de éster	99
4.11.10 Metanol ou etanol	100
4.11.11 Estabilidade a oxidação	100
4.10.12 Cinzas sulfatadas	100
CAPITULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	102
5.1 CONCLUSÕES	102
5.2 SUGESTÕES	103
CAPITULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA EXTRAÇÃO DOS ÓLEOS DE COMADRE-DE-AZEITE E COMPADRE-DO-AZEITE POR Prensagem, Solvente e Mista	125
APÊNDICE B - CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COMPADRE-DO-AZEITE- CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO.....	129

APÊNDICE C - CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COMADRE-DO-AZEITE - CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO.....	135
ANEXO A - RESOLUÇÃO ANP N° 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Consumo mundial de energia comercializada por tipo de combustível 1990-2000 (Projeções) Quatrilhões de BTU (unidades térmicas britânicas).....	3
Figura 2.2	Oferta de energia no Brasil e no mundo.....	4
Figura 2.3	Distribuição de algumas oleaginosas nas regiões brasileiras.....	6
Figura 2.4	Espécies de palmáceas com grande ocorrência na Amazônia	11
Figura 2.5	Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia	13
Figura 2.6	Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia	14
Figura 2.7	Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia	15
Figura 2.8	Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia	16
Figura 2.9	Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia	17
Figura 2.10	Mecanismo de transesterificação com catálise básica	25
Figura 2.11	Mapa de localização com as principais operações de caulim na região de Capim	33
Figura 3.1	Mudas de <i>P. polyadenia</i> no “Bosque Camilo Viana”.....	41
Figura 3.2	Mapa do Município de Santa Izabel e foto da confluência do Rio Caraparu com o Rio Guamá.....	42
Figura 3.3	Exsicata da <i>Plukenetia polyadenia</i> Müll.....	43
Figura 3.4	Exsicata da <i>Omphalea diandra</i> Aubl.....	44
Figura 3.5	Fruto e sementes (A) <i>Plukenetia polyadenia</i> (B) <i>Omphalea diandra</i> ..	45
Figura 3.6	Estufa com as amêndoas	45
Figura 3.7	Desintegrador modelo B611	46
Figura 3.8	Prensa hidráulica	47
Figura 3.9	Extrator sohxlet	48
Figura 3.10	Esquema ilustrativo do ensaio de inspeção visual	50
Figura 3.11	Fluxograma do processo de produção do biodiesel (catalisador KOH).	53
Figura 3.12	Fluxograma do processo de produção do biodiesel (catalisador zeólita)	54
Figura 3.13	Reator a batelada	55
Figura 3.14	Separação e lavagem do biodiesel	56
Figura 3.15	Esquema do sistema de síntese dinâmica para obtenção da zeólita sodalita.....	58

Figura 4.1	Cromatograma do óleo esterificado de compadre-do-azeite	65
Figura 4.2	Cromatograma do óleo esterificado de comadre-do-azeite	66
Figura 4.3	Corpo de prova de aço carbono em meio de NaCL (3% - 25°C) no instante inicial da imersão	69
Figura 4.4	Corpos de prova de aço carbono em meio de NaCl (3% - 25°C), após 72 horas de imersão; 1) Óleo de compadre-de-azeite 2) Óleo de comadre-de-azeite 3) Óleo de andiroba 4) Ausência de óleo na superfície metálica.....	69
Figura 4.5	Corpos de prova de aço carbono após 72 horas de imersão; 1) Óleo de compadre-do-azeite 2) Óleo de comadre-do-azeite 3) Óleo de andiroba 4) Ausência de óleo na superfície metálica.....	70
Figura 4.6	Funil de decantação com produtos reacionais.....	74
Figura 4.7	Amostras de biodiesel de comadre-de-azeite e compadre-de-azeite	74
Figura 4.8	Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta Rendimento – Compadre-do-azeite	79
Figura 4.9	Análise de resíduos – (R%)	80
Figura 4.10	Gráfico normal dos resíduos	81
Figura 4.11	Valores observados versus resíduos - Compadre-do-azeite	81
Figura 4.12	Superfície de resposta em função das variáveis X_1 e X_2 para $X_3 = -1$, para a resposta Rendimento – Compadre-de-azeite	82
Figura 4.13	Curvas de nível em função das variáveis X_1 e X_2 para $X_3 = -1$, para a resposta Rendimento – Compadre-de-azeite	83
Figura 4.14	Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta Rendimento – Comadre-de-azeite	87
Figura 4.15	Análise de resíduos – (R%)	88
Figura 4.16	Gráfico normal dos resíduos	88
Figura 4.17	Ensaio versus resíduos - Comadre-do-azeite	89
Figura 4.18	Superfície de resposta em função das variáveis codificadas X_1 e X_3 para $X_2 = 0$, para a resposta Rendimento – Comadre-do-azeite	89
Figura 4.19	Curvas de nível em função das variáveis X_1 e X_2 para $X_3 = -1$, para a resposta Rendimento – Comadre-do-azeite	90
Figura 4.20	Valores da viscosidade do óleo de <i>O. diandra</i> e <i>P. polyadenia</i> e seus respectivos biodieseis comparados à viscosidade do diesel.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Ácidos graxos mais comuns encontrados em óleos e gorduras	9
Tabela 2.2	Composição em ácidos graxos de espécies de palmáceas com grande ocorrência na Amazônia	10
Tabela 2.3	Composição em ácidos graxos de espécies oleaginosas com grande ocorrência na Amazônia	12
Tabela 2.4	Parâmetros físico-químicos dos óleos de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite	23
Tabela 2.5	Propriedades dos alcoóis (C ₁ -C ₄)	31
Tabela 3.1	Variáveis de entrada e respectivos níveis (codificado e real)	57
Tabela 3.2	Métodos analíticos dos parâmetros para padronização do biodiesel	59
Tabela 4.1	Rendimento dos processos extrativos dos óleos	60
Tabela 4.2	Rendimento em óleo de diversas oleaginosas	61
Tabela 4.3	Análises de umidade, R.M.F., lipídios e proteínas da torta das sementes	62
Tabela 4.4	Dados da caracterização físico-química dos óleos	63
Tabela 4.5	Padrões de ácidos graxos metilados	64
Tabela 4.6	Dados do cromatograma do óleo de compadre-do-azeite	65
Tabela 4.7	Dados do cromatograma do óleo de comadre-do-azeite	67
Tabela 4.8	Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais ...	68
Tabela 4.9	Dados de densidade, massa molecular e composição	70
Tabela 4.10	Valores de massa molecular e densidade do óleo, metanol, éster e glicerol.....	71
Tabela 4.11	Estequiometria – n ^o de moles - compadre-do-azeite	71
Tabela 4.12	Estequiometria - massa - compadre-do-azeite	71
Tabela 4.13	Estequiometria – volume - compadre-do-azeite	72
Tabela 4.14	Dados de densidade, massa molecular e composição	72
Tabela 4.15	Valores de massa molecular e densidade do óleo, metanol, éster e glicerol.....	73
Tabela 4.16	Estequiometria – n ^o de moles - comadre-do-azeite.....	73
Tabela 4.17	Variáveis de entrada e respectivos níveis (codificados e reais) - Compadre-do-azeite	75
Tabela 4.18	Matriz de Box – Behnken (1960) – Compadre-do-azeite	76

Tabela 4.19	ANOVA para a variável de resposta Rendimento- (Compadre – do – azeite)	77
Tabela 4.20	Efeitos Estimados - para a variável de resposta Rendimento- (Compadre – do – azeite)	78
Tabela 4.21	Variáveis de entrada e respectivos níveis (codificados e reais) – Comadre- do-azeite	83
Tabela 4.22	Matriz de Box – Behnken (1960) – Comadre-do-azeite	84
Tabela 4.23	ANOVA para a variável de resposta Rendimento - (Comadre – do – azeite)	85
Tabela 4.24	Efeitos Estimados - para a variável de resposta Rendimento- (Comadre – do – azeite)	86
Tabela 4.25	Corridas com catalisador zeolítico (catálise heterogênea).....	91
Tabela 4.26	Poder calorífico de ácidos graxos	92
Tabela 4.27	Poder calorífico de biodieseis.....	92
Tabela 4.28	Poder calorífico.....	93
Tabela 4.29	Características físico-químicas dos biodieseis de comadre-do-azeite e compadre-do-azeite	94
Tabela 4.30	Resultado da densidade do óleo e biodiesel de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite.....	95
Tabela 4.31	Resultado da viscosidade do óleo e biodiesel de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite (40°C)	96
Tabela 4.32	Resultado da viscosidade do óleo e biodiesel de mamona 40°C	97

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

AA	Ácido araquidônico (20:4n-6)	-
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	-
AGPI	ácidos graxos poliinsaturados	-
ANOVA	Análise de variância	-
ANP	Agência Nacional de Petróleo	-
ASTM	American Society for Testing and Materials	-
Bar	bárie	dyn/cm ²
b.u.	Base úmida	-
B100	Biodiesel	-
C-12	Carbono na posição 12	-
CEN	Centro de Exatas e Naturais	-
CG	Cromatografia Gasosa	-
DHA	Ácido cervônico	-
DIC	Detector de ionização de chama	-
EM	Espectrometria de massa	-
Eng	Engenharia	-
EPA	Ácido timnodônico (20:5n-3)	-
Ex	Exemplo	-
g	grama	-
Gl	Galão	3,785 L
Há	Hectare	-
ISO	International Organization for Standardization	-
Kg	kilograma	-
LA	Ácido linolêico	-
L	litro	-
MPEG	Museu Paraense Emílio Goeldi	-
NBR	Norma Brasileira	-
PNPB	Programa Nacional e Uso de Biodiesel.	-
PUFAs	Ácidos graxos poliinsaturados	-
R	Rendimento	%
RMF	Resíduo Mineral Fixo	-

SEMA	Secretaria do Meio Ambiente	-
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial	-
\$	Dólar	S
TR	Tempo de retenção	s
UFPA	Universidade Federal do Pará	-
USA	Estados Unidos das Américas.	-
U	Umidade	%

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A diminuição das reservas mundial de petróleo, os acelerados e incontidos aumentos no seu preço, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia; pois, o homem passou a valorizar a energia posicionando-a em destaque com relação aos bens de sua convivência, e a necessidade premente de busca por energias alternativas e renováveis; e dentro da percepção de que, a agro-energia representa um novo paradigma agrícola para o mundo, com potencial de mudar a geopolítica planetária (RODRIGUES, 2008).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), implantado em 6 de dezembro de 2004, originado de um estudo detalhado sobre: viabilidade e potencial do biodiesel em contribuir favoravelmente para equacionar questões fundamentais para o País, tais como, promover a inclusão social de agricultores familiares, mediante a geração de emprego e renda, decorrente de sua inclusão na cadeia produtiva do biodiesel; atenuar disparidades regionais, contribuir para a economia de divisas e a redução da importação do petróleo; fortalecer o componente renovável de nossa matriz energética, melhorar as condições ambientais e reduzir custos na área de saúde, devido à amenização dos males gerados pela poluição (BIODIESEL/BR, 2013).

Conforme Rodrigues (2008) há grandes diferenças entre o álcool e o biodiesel; boa parte dessas diferenças se deve à enorme quantidade de matérias-primas para o biodiesel, desde sebo bovino e outros resíduos orgânicos até fontes mais conhecidas de origem agrícola, que também podem ser divididas em grãos e palmáceas. Entre os grãos, está a soja, mamona, girassol, pinhão-manso, amendoim, algodão, nabo forrageiro e diversos outros.

As Euforbiáceas, *Plukenetia polyadenia* Müll. Arg. e *Omphalea diandra* Aubl., conhecidas vulgarmente como compadre-do-azeite e comadre-do-azeite, respectivamente, o cultivo das plantas, por serem trepadeiras, pode ser feito em áreas de mata ciliar preservada, entre árvores de grande porte, que servem de tutores para o crescimento e espalhamento de seus ramos sem parasitá-las ou outro tipo de comprometimento. Com base em observações fenológicas nas áreas de ocorrência

natural, o primeiro ciclo é aproximadamente de 5 anos, depois da primeira poda o ciclo se renova a cada dois anos com produção perene.

A ideia é promover o estudo dessas duas oleaginosas pertencentes à família das Euforbiáceas, que poderão vir a serem efetivas alternativas agrícolas para a produção de biodiesel na Amazônia Brasileira.

1.1. OBJETIVO GERAL

- Estabelecer o processo de produção de biodiesel das espécies oleaginosas amazônicas *Plukenetia polyadenia* Müll. Arg. e *Omphalea diandra* Aubl.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor uma metodologia de extração otimizada estatisticamente para os óleos de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite visando seus usos como matéria-prima para produção de biodiesel.

- Determinar parâmetros físico-químicos dos óleos.

- Testar catalisadores oriundos ou derivados de fontes minerais locais.

- Obter os parâmetros de padronização dos biodieseis.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FONTES ALTERNATIVAS

Relatório publicado pelo Fórum Econômico Mundial mostra que recursos renováveis fornecem apenas 1,6% da energia total do mundo. Crescente demanda em mercados emergentes é maior desafio para o setor energético. O consumo mundial de energia aumentou 27% de 2000 até os dias atuais. A demanda por carvão cresceu dez vezes mais do que a de energias renováveis, na última década. Os números também são duas vezes maiores do que os referentes ao consumo de petróleo e três vezes maiores do que os de gás. Estes foram os dados divulgados pelo Fórum Econômico Mundial, sobre o aumento do consumo global de combustíveis fósseis. Análises dos últimos 100 anos confirmam a crescente demanda de energia em mercados emergentes (DEMANDA POR CARVÃO... 2013).

E as projeções não são nada animadoras (Figura 2.1) para 2030, as energias renováveis representarão apenas 8.5% do total comercializada no mundo (59,0 Quatrilhões de Btu).

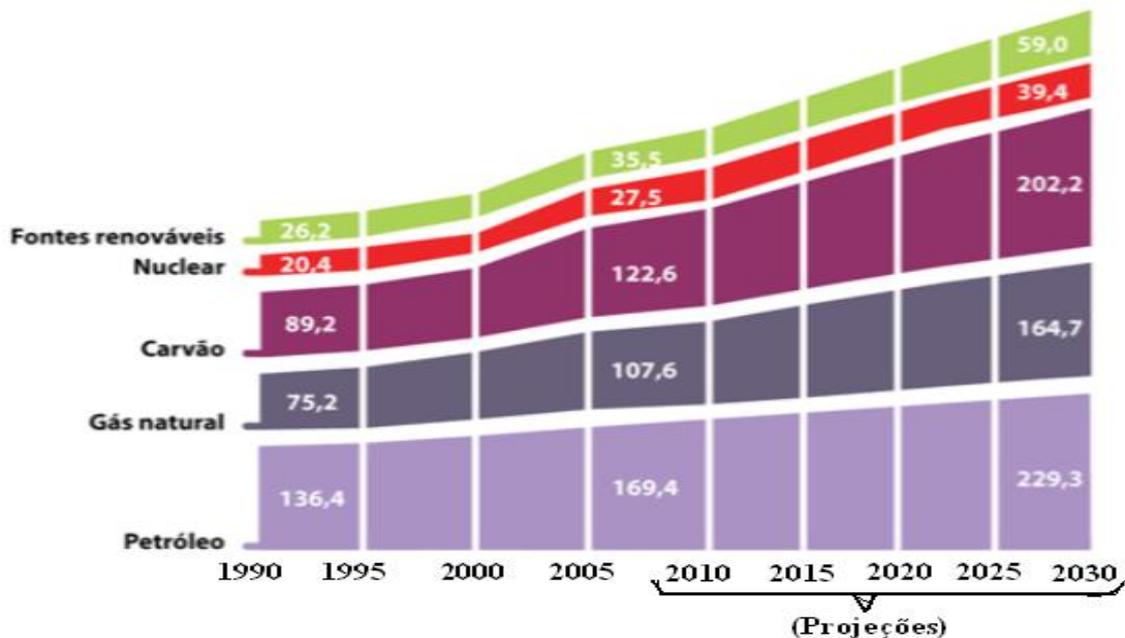


Figura 2.1 – Consumo mundial de energia comercializada por tipo de combustível 1990 – 2030 (projeção) Quatrilhões de Btu (unidade térmica britânica)
Fonte: Smith (2010)

Ao comparar a matriz energética mundial com a brasileira, saltam à vista as diferenças em relação à participação de fontes renováveis ou de menor impacto ambiental, como a biomassa; em especial o etanol, produzido com base na cana de açúcar, e o biodiesel, feitos com diferentes matérias primas e a geração de hidrelétrica (Fig. 2.2), responde pela maior parte da energia elétrica gerada no país. Portanto, comparando-se com o cenário mundial, a matriz energética brasileira é a que conta com maior participação das fontes renováveis ou alternativas (REVISTA ESCOLA, 2014).

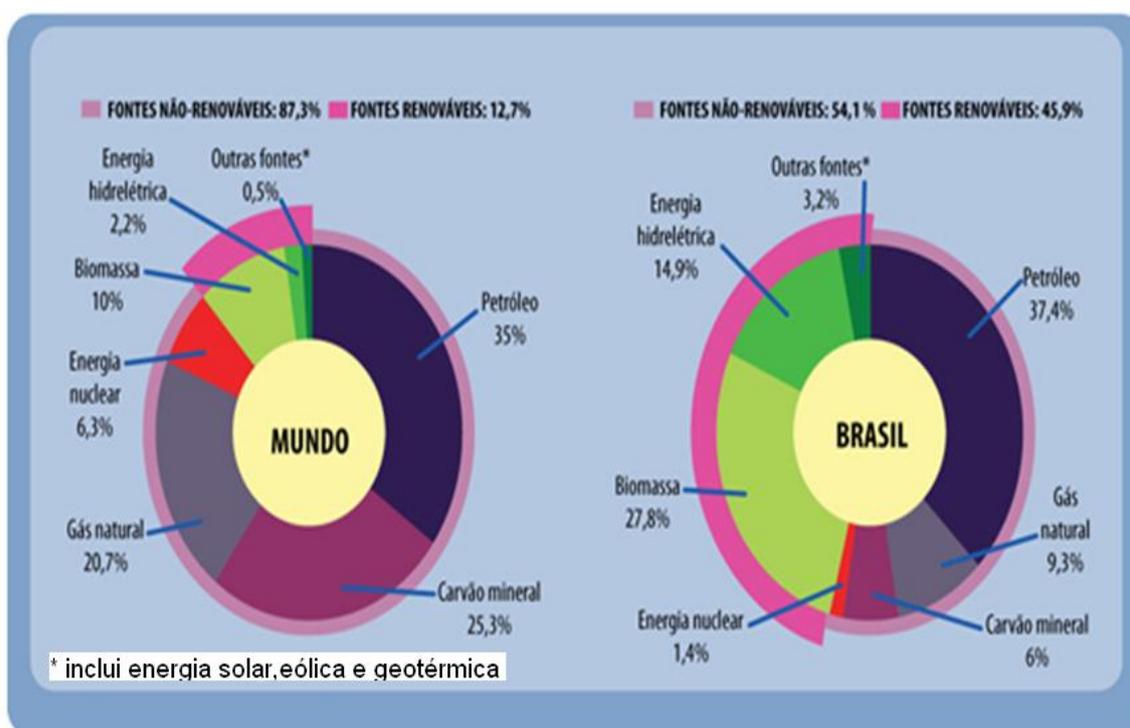


Figura 2.2 – Oferta de energia no Brasil e no mundo.

Fonte: Smith, 2010

O Brasil tem uma série de vantagens que o qualificam a liderar a agricultura de energia e o mercado da bioenergia em escala mundial. A primeira é a possibilidade de dedicar novas terras à agricultura de energia, sem necessidade de reduzir a área utilizada na agricultura de alimentos, e com impactos ambientais circunscritos ao socialmente aceito. Além disso, em muitas áreas do País, é possível fazer múltiplos cultivos sem irrigação, em um ano. Com irrigação, essa possibilidade amplia-se muito. Por situar-se, predominantemente, nas faixas tropical e subtropical, o Brasil recebe durante todo o ano intensa radiação solar, que é base da produção de bioenergia. Além disso, o País tem

ampla diversidade de clima e exuberância de biodiversidade, além de possuir um quarto das reservas de água doce (EMBRAPA, 2006).

De modo que o biodiesel é uma opção interessante e promissora para projetos ambientais, sociais e econômicas. Entre esses projetos, destaca-se a venda dos créditos de carbono – O Protocolo de Kyoto determina que países em desenvolvimento sejam agraciados com investimento financeiro em programas ambientais definidos pelo próprio Protocolo, dentre eles o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), bem como que possam negociar com os países desenvolvidos os Certificados de Emissões Reduzidas as chamadas CER. Além disso, o biodiesel é oriundo de fonte renovável (óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados para cocção de alimentos, e gorduras residuais), biodegradável e seus níveis de emissão de poluentes são bens inferiores aos associados a derivados fósseis. Em relação os fatores econômicos e sociais o biodiesel surge como outra fonte de renda para o setor da agroindústria, gerando empregos e renda no setor rural e ampliação da área plantada (CANDEIA, 2008).

Conforme Braga (2004) vários tipos de óleos vegetais, com composição diversificada em ácidos graxos, podem ser usados para a preparação de biodiesel. Os óleos de soja, colza, girassol e palma são os mais estudados. Porém, não há nenhuma restrição técnica ao uso de outros tipos de óleos vegetais. Contudo, ao contrário das reservas fósseis, cada região no mundo possui seus próprios recursos em óleos vegetais que poderão ser utilizados para produção de biodiesel. Nos Estados Unidos, o biodiesel é preparado a partir do óleo de soja, enquanto na Europa o óleo de colza tem sido largamente utilizado.

2.2 O PROGRAMA BRASILEIRO DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL

Inúmeras pesquisas sugerem a utilização de biomassa para fins energéticos, principalmente para fins de uso como combustíveis. É importante ressaltar que biomassa são todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia: a cana-de-açúcar, o eucalipto, a beterraba (dos quais se extrai o álcool), o biogás (produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânicos), lenha e carvão vegetal, alguns óleos vegetais (amendoim, soja, dendê, mamona) etc. (RAMOS, 2003).

Estudos apontam que, a utilização da biomassa para fins energéticos, vem tendo uma participação crescente perante a matriz energética mundial, levando á estimativas

de que o ano de 2050 deverá dobrar o uso mundial de biomassa disponível (FISCHER, 2001).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), instituído pela Lei 11.097 com o objetivo de introduzir o uso do biodiesel, estabelece um volume compulsório de 2% em substituição ao diesel, para vigorar entre 2008 e 2012 e de 5% a partir de 2013, objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, 2014).

Em função da necessidade de substituir o combustível fóssil por fontes renováveis, está ocorrendo um aumento no plantio de oleaginosas destinadas à produção de biocombustível. E por isso, o país, dentre muitos, procura o caminho do domínio tecnológico do biocombustível, tanto em nível agrônomo como industrial (ABDALLA et al., 2008).

A diversidade de culturas agrícolas (oleaginosas) a serem empregada é grande e varia conforme as características de cada região ou Estado brasileiro (Fig. 2.3).

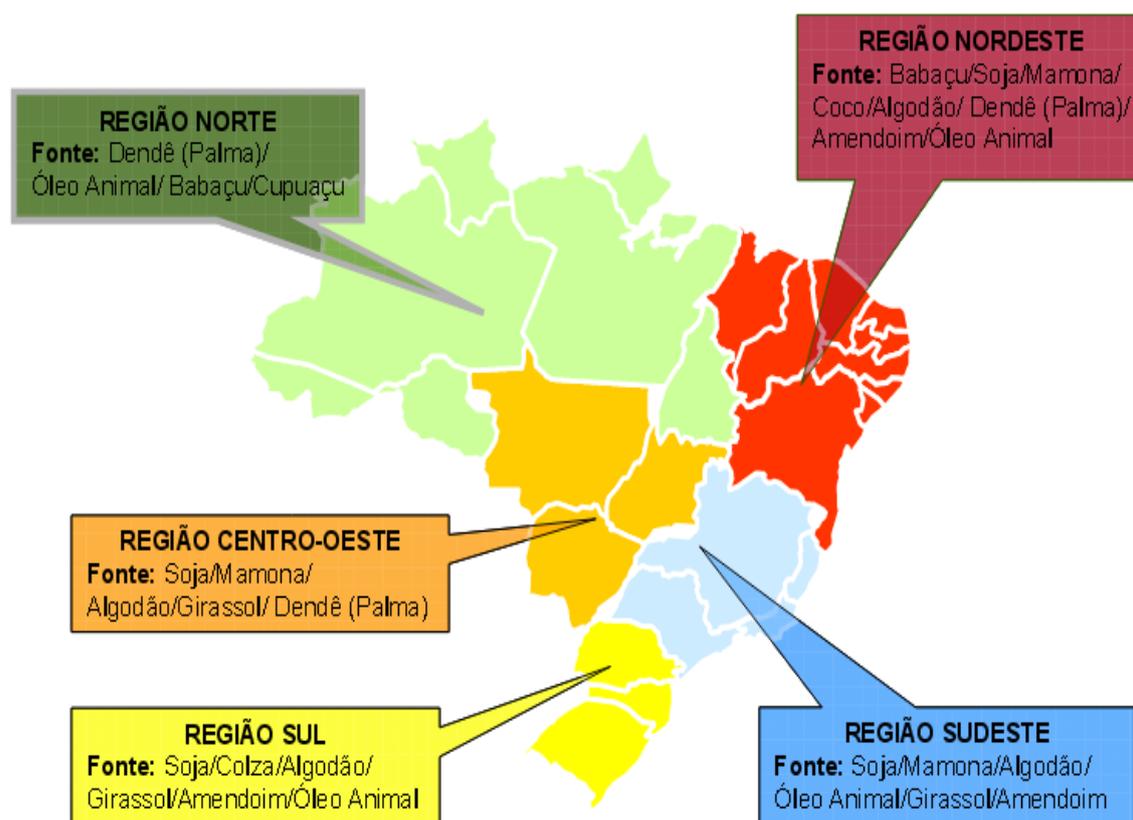


Figura 2.3 – Distribuição de algumas Oleaginosas nas Regiões Brasileiras

Fonte: ANP, 2008.

A região amazônica dispõe de outras espécies oleaginosas nativas que podem ser utilizadas para o abastecimento de pequenas unidades industriais, que contribuiriam para resolver os problemas energéticos da região, principalmente em comunidades praticamente isoladas e/ou de difícil acesso.

2.3 OBTENÇÃO DO ÓLEO

A qualidade de um óleo vegetal é ditada por uma série de parâmetros físicos e químicos e depende da espécie que lhe deu origem, como das condições climáticas e de cultivo (SHAHIDI, 2005). Com um bom manejo, acuidade na higienização na extração do óleo vegetal bruto, ele sendo de boa qualidade é possível à obtenção de um bom óleo virgem. Os óleos virgens são os de maior valor nutricional e os únicos que podem prevenir doenças (FREIRE, 2014).

2.3.1 Processo mecânico

A extração mecânica é a operação de separação de líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão, normalmente são necessários pré-tratamentos de despulpamento, redução de tamanho e aquecimento antes da separação do líquido para aumentar o rendimento.

A principal finalidade desta operação é a máxima separação do óleo, o que significa mínima matéria graxa no resíduo, e perdas mínimas posteriores na purificação. (RITTNER, 1996).

O líquido é o produto de maior valor, no entanto, em alguns casos, o resíduo sólido da operação é relevante para uso em alimentação animal ou para a obtenção de proteína, que pode ser utilizada como suplemento nutritivo na alimentação humana (ex.: proteína de soja). É de extrema importância que se evite a desnaturação das proteínas e a presença de solventes no resíduo sólido, sendo a prensagem hidráulica uma alternativa adequada neste caso. (ORDÓÑEZ et al., 2005).

A prensagem hidráulica é um método que, por não utilizar solvente ou algum tipo de gás, obtém-se um produto com suas propriedades naturais preservadas. No entanto, normalmente é realizada em combinação com a extração por solvente, pela sua menor eficiência na retirada do óleo, a menos que seja aplicada alta pressão, o que

reduziria o conteúdo de óleo residual na torta a até 5%, dispensando o subsequente uso do solvente. (MORETO e FETT, 1998).

2.3.2 Processo químico

A extração consiste em dois processos: o de “dissolução”, rápida e fácil, e o de “difusão”, mais demorado, dependendo da mistura de óleo e solvente através da parede celular semipermeável. Assim durante a extração, a velocidade da remoção da gordura dos grãos laminados é, no começo, muito rápida, decrescendo com o decurso do processo. Na prática não ocorre extração completa. A solução do óleo no solvente é chamada miscela; e o fator que define a velocidade de extração é a obtenção do equilíbrio no sistema óleo-miscela-solvente. As principais condições que facilitam o processo de difusão são a espessura dos flocos resultantes da laminação, a temperatura próxima ao ponto de ebulição do óleo, e a umidade apropriada do material (MANDARINO e ROESSING, 2001).

2.4 ÁCIDOS GRAXOS

O nome ácido graxo designa qualquer um dos ácidos monocarboxílicos alifáticos sintetizados enzimaticamente pelos vegetais nos cloroplastos; nos animais ocorre um complexo multienzimático conhecido como síntese dos ácidos graxos; os ácidos graxos também podem ser liberados por hidrólise de óleos e gorduras. Os ácidos graxos saturados (láurico, mirístico, palmítico e esteárico) e os insaturados (oleico, linoleico e linolênico), estão presentes na maioria dos óleos e gorduras existentes no mercado (ROBBERS et al., 1997).

Na alimentação, a ingestão de ácido graxo saturado é associada ao aumento do risco de doença cardiovascular, em parte devido às ações pró-inflamatória dessas gorduras. Em contraste os ácidos graxos poli-insaturados possuem propriedades anti-inflamatórias, e a sua ingestão é associada à redução do risco de doença cardiovascular (KALUPAHANA et al., 2010).

Os animais, incluindo o homem e os peixes, diferentemente dos vegetais não estão habilitados para formar os ácidos, linoleico (18:2n-6) e alfa-linolênico (18:3n-3) a partir do ácido oleico (18:1n-9) (GONZÁLEZ e SILVA, 2003). Esses seres não possuem as enzimas $\Delta 12$ e $\Delta 15$ dessaturase. Devem obter estes ácidos da dieta e

endogenamente sintetizar pelo processo de alongação e dessaturação os ácidos graxos de cadeia longa (> 20C) (INNIS, 2003).

Este processo metabólico é mediado pelas enzimas chamadas elongases e dessaturases, as quais participam na formação dos AGPI n-6 e n-3, resultando em uma competição metabólica entre os dois grupos (SALEM, 1999). Neste sentido, é recomendada a redução dos n-6 mesmo quando os n-3 são aumentados na dieta, para que o sistema cardiovascular e cerebral funcione adequadamente (SIMOPOULOS et al., 1999).

Na Tab. 2.1 estão listados os ácidos graxos comumente encontrados em óleos e gorduras.

Tabela 2.1 Ácidos graxos mais comuns encontrados em óleos e gorduras

Nº de Carb.	Fórmula	Nomenclatura oficial	Nomenclatura usual
8	$C_8H_{16}O_2$	Octanóico	Caprílico
10	$C_{10}H_{20}O_2$	Decanóico	Cáprico
12	$C_{12}H_{24}O_2$	Dodecanóico	Láurico
14	$C_{14}H_{28}O_2$	Tetradecanóico	Mirístico
16	$C_{16}H_{32}O_2$	Hexadecanóico	Palmítico
16	$C_{16}H_{30}O_2$	9 – Hexadecanóico	Palmitolêico
18	$C_{18}H_{32}O_2$	Octadecanóico	Estearico
18	$C_{18}H_{34}O_2$	cis - 9 - Octadecanóico	Oléico
18	$C_{18}H_{34}O_2$	trans - 9 - Octadecanóico	Elaídico
18	$C_{18}H_{32}O_2$	cis - cis - 9,12 - Octadecenóico	Linolêico
18	$C_{18}H_{30}O_2$	cis - cis - cis - 9,12,15 – Octadetrienoico	Linolênico
18	$C_{18}H_{30}O_2$	cis - trans - trans - 9,11,13- Octadecatrienoico	α – oleosteárico
20	$C_{20}H_{40}O_2$	Eicosanóico	Araquídico
20	$C_{20}H_{38}O_2$	11 – Eicosenóico	-
22	$C_{22}H_{44}O_2$	Docosanóico	Beênico
22	$C_{22}H_{42}O_2$	13 – Docosenóico	Erúico

(Robbers et al., 1997).

Por outro lado, dietas baseadas em razões n-6/n-3 inferiores a 1:1 não são recomendadas, por inibirem a transformação do ácido linoleico em ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa (AGPI) (MARTIN et al., 2006).

Os óleos de muitas espécies de peixes marinhos são ricos em ácido graxo eicosapentaenoico (EPA 20:5 ω 3) e ácido docosahexanóico (DHA 22:6 ω 3), que são as formas longas e insaturadas ativas da série ômega-3, e que podem ser absorvidas diretamente pelos ciclos metabólicos dos seres humanos. Estes ácidos graxos são produzidos pelas algas marinhas, e depois transferidos de forma bastante eficiente, através da cadeia alimentar para os peixes. Dentre os peixes, aqueles que contêm maior quantidade de EPA e DHA, são os que habitam em águas frias, como sardinhas bacalhau, truta, salmão etc. (TAKAHASHI, 2005).

2.5 ESPÉCIES OLEAGINOSAS DA AMAZÔNIA

A região amazônica é rica em espécies vegetais com elevado percentual de óleos, em particular da família Arecaceae (Palmáceas). A Tabela 2.2 registra Trabalhos reportados por Moraes e Gutjahr, (2010) com tucumã (*Astrocaryum vulgare*), buriti (*Mauritia flexuosa*); por Amazonoil, (2014) com murumuru (*Astrocaryum murumuru*), açai (*Euterpe oleracea*); por Amasifén, (2001) com bacaba (*Oenocarpus bacaba*); por Do Amaral et al., (2011) com mucajá (*Acrocomia aculeata*); por Santos, (2008), com babaçu (*Orbignya martiana*). Os principais ácidos graxos que ocorrem em oleaginosas tradicionais da região amazônica.

Tabela 2.2 – Composição em ácidos graxos de espécies de palmáceas com grande ocorrência na Amazônica

Nome vulgar	% Óleo	% Ácidos graxos							
		12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Murumuru	42% a		47	6			12		
Tucumã	14% a			25,7			65,67	3,65	4,97
Buriti	22% a			17,44		2,18	70,55	7,03	1,08
Açaí	1%			25,93	4,88		52,54	9,72	
Bacaba	25% a			16		7,54	73		
Pupunha	35% a			30-44		50-54		1-12	
Mucajá	26% a	20	22				44		
Babaçu	65% s	41	16	9,4			14,2		

a - amêndoa, s - semente

Na Fig 2.4 estão os frutos das palmáceas murumuru, tucumã, buriti, açai, bacaba, pupunha, mucajá e babaçu, espécies com grande ocorrência na Amazônia.



(a) MURUMURU (*Astrocaryum murumuru*) (b) TUCUMÃ (*Astrocaryum vulgare*)



(c) BURITI (*Mauritia flexuosa*) (d) AÇAÍ (*Euterpe oleraceae*)



(e) BACABA (*Oenocarpus bacaba*) (f) PUPUNHA (*Bactris gasipaes*)



(g) MUCAJÁ (*Acrocomia aculeata*) (h) BABAÇU (*Orbignya martiana*)

Figura 2.4 – Espécies de palmáceas com grande ocorrência na Amazônia

Fonte: Florestaaguadonorte, 2014 (a e g); Forum.aroma_vita, 2014 (a); Oextensionista.blogspot, 2014 (c); Jmartinsrocha, 2014 (d); Pt.wikipedia, 2014 (f); Encantos do cerrada, 2014 (h); Amazon oil industry, 2013 (b); Explorar biodiversidade...2012 (e).

Outras famílias botânicas já foram pesquisadas, avaliadas e estudadas sob vários aspectos; análise da composição química (Tabela 2.3), valor nutritivo, atividade antioxidante, etc. Trabalhos reportados por Andrade et al., (1999) com castanha do Pará (*Bertholetia excelsa*), castanha sapucaia (*Lecythis usitata*), castanha churu (*Allantoma lineata*); por Da Silva, (2011) com castanha de macaco (*Couropita guianensis*); por Spitzer et al., (1990, 1991a, 1991b, 1991c, 1992) com castanha curupira (*Curupira tefeensis*), castanha de cutia (*Couepia edulis*), castanha de galinha (*Couepia longipendula*), castanha pajurá (*Parinari Montana*); por Xavier, (2011) com piquiá (*Caryocar villosum*); por Da Silva, (2005) com andiroba (*Carapa guianensis*); por Amazonoil, (2014), com cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), bacuri (*Platônia insignis*), ucuúba (*Virola surinamensis*); por Ribeiro, (2005) com (*Plukenethia polyadenia*); que são espécies com composição bem diferenciada em ácidos graxos, se comparado às palmáceas. Nos seus óleos predomina ácidos de cadeia longa, com duplas ou tríplexes ligações carbono-carbono conjugadas.

Tabela 2. 3 – Composição em ácidos graxos de espécies oleaginosas com grande ocorrência na Amazônia.

Nome vulgar	Óleo da semente (%)	Ácidos graxos (%)					
		Pal	Palm	Ste	Ole	Lin	Lie
Castanha-do-pará	67	15,6		10,8	33,9	38,9	
Castanha-sapucaia	35	17,3		11,8	49,8	18,5	
Castanha-churu	40	15,8		12,8	31,4	39,4	
Castanha-de-macaco	30	6,3		4,3	8,4	80,0	
Compadre-de-azeite	55				12,1	48,4	33,5
Bacurí	40	70,2	5,6		24,1		
Andiroba	8	25,7		9,0	51,8	8,3	
Cupuaçu	13,5	9,2		35,6	42,9		
		Lau		Mir	Ole		
Ucuuba		11		61	6		
	Óleo da Polpa (%)	Ácidos graxos (%)					
		Pal	Ste	Ole	Lin	Ele	Lic
Castanha-de-cutia	74	28,3	6,8	26,5	8,8	7,3	19,0
Castanha-de-galinha	74	25,2	6,2	26,5	7,4	11,3	21,8

Pajurá	57	10,7	6,5	35,3	10,3	35,7	
		Pal	Ole	Eru	Lig	Ner	Cer
Castanha-curupira	66	3,7	28,4	34,9	7,8	13,4	3,0
		Pal	Ste	Ole	Lin	Lie	
Piquiá	72	32,1		29,1		29,0	
Uxí	15	28,5	7,1	55,6	4,9	3,4	

Na Fig. 2.5 estão os frutos da castanha churu e castanha curupira, espécies com grande ocorrência na Amazônia.



(a) CASTANHA CHURU (*Allantoma lineata*, Lecythidaceae)



(b) CASTANHA CURUPIRA (*Curupira tefeensis*, Olacaceae)

FIGURA 2.5 – Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia
 Fonte: e-jardim, 2014 (a); Parasiticplants, 2014 (b).

Na Fig. 2.6 estão os frutos da castanha do Pará, bacuri e andiroba, espécies com grande ocorrência na Amazônia.



(a) CASTANHA DO PARÁ (*Bertholletia excelsa*, Lecythidaceae)



(b) BACURÍ (*Platonia insignis*, Clusiaceae)



(c) ANDIROBA (*Carapa guianensis*, Meliaceae)

FIGURA 2.6 – Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia
Fonte: Arara, 2014 (a); cerratinga, 2014 (b); Amazonoil, 2014 (c).

Na Fig. 2.7 estão os frutos da castanha-sapucaia, castanha-de-macaco e ucuúba, espécies com grande ocorrência na Amazônia.



(a) CASTANHA-SAPUCAIA (*Lecythis usitata*, Lecythidaceae)



(b) CASTANHA-DE-MACACO (*Couroupita guianensis*, Lecythidaceae)



(c) UCUÚBA (*Virola surinamensis*, Mvristicaceae)

FIGURA 2.7 – Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia

Fonte: Prado e Silva, 2014 (a); Geografia em foco, 2009 (a); Meu cantinho verde, 2011 (b); amabellenatur, 2014 (c).

Na Fig. 2.8 estão os frutos de castanha-de-cutia, castanha-de-galinha e pajurá, espécies com grande ocorrência na Amazônia.



(a) CASTANHA-DE-CUTIA (*Couepia edulis*, Chrysobalanaceae)



(b) CASTANHA-DE-GALINHA (*Couepia longipendula*, Chrysobalanaceae)



(c) PAJURÁ (*Couepia bracteosa*, Chrysobalanaceae).

FIGURA 2.8 – Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia
Fonte: Embrapa, 2005 (a e b); flickr, 2014 (c)

Na Fig. 2.9 estão os frutos de cupuaçu, uxi e piquiá, espécies com grande ocorrência na Amazônia.



(a) CUPUACU (*Theobroma grandiflorum*, Malvaceae)



(b) UXI (*Endopleura uchi*, Humiriáceas)



(c) PIQUIA (*Carvocar villosum*, Carvocaraceae)

FIGURA 2.9 – Frutos de espécies com ocorrência na Amazônia

Fonte: Pesquisa transforma cupuaçu...,2014 (a); Endopleura uchi... 2014 (b); ambiente acreano, 2014 (c)

2.6 PROPRIEDADE SECATIVA DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais podem ser classificados como óleos secantes, quando formam um filme sólido com a exposição ao ar; semi secantes quando formam um filme “pegajoso”; e não secantes quando não ocorre variação significativa na viscosidade ao ser exposto ao ar (MARKLEY, 1947).

Os óleos secativos são naturais e seus principais constituintes, os triacilgliceróis, são ésteres de ácidos graxos saturados com 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono (ácido láurico, mirístico, palmítico e esteárico, respectivamente) e ácidos graxos polinsaturados com 18 carbonos apresentando 1, 2 ou 3 ligações duplas (ácido oleico, linoleico e linolênico, respectivamente (MALLÉGOL et al., 2008). O poder secante desses óleos está diretamente ligado a insaturações (GALVÃO et al., 2008). O que lhes confere a reatividade química, principalmente com o oxigênio do ar para formar uma cadeia polimérica através das ligações cruzadas “cross-linking” entre cadeias de ácidos graxos de um mesmo triacilglicerol ou de diferentes (PLATER et al., 2003).

Segundo Berg et al., (2002), a propriedade secativa do óleo vegetal depende de sua composição química, principalmente pela presença de insaturações na molécula. Um dos meios de classificar um óleo como secativo ou não, pode ser feito por meio do cálculo do índice de secagem (IS), utilizando a Equação 2.1, onde se considera apenas os compostos insaturados que são mais reativos com o oxigênio. O valor IS para óleos secantes deve ser maior que 70.

$$IS = \% \text{ ácido linoleico} + 2 (\% \text{ ácido linolênico}) \quad (2.1)$$

Outro meio: é de acordo com seu índice de iodo, os óleos são classificados em três categorias principais. Um índice de iodo maior que 170; indica a presença de duplas ligações conjugadas e classifica o óleo como secativo. Óleos com índice entre 100 a 170; indica a presença de duplas ligações e são classificados como semi-secativos. Óleos com índice de iodo menor que 100, apresentam cadeias com ausência parcial ou total de duplas ligações, classificando o óleo como um óleo não-secativo (TEMPERINE, 2009).

Além da forma experimental da determinação do índice de iodo (ii). Outra maneira é por meio da Equação 2.2, que considera a porcentagem relativa dos

compostos insaturados presentes na amostra e que são responsáveis pelo potencial secativo do óleo (BERG et al., 2002).

$$1,16 \text{ ii} = 2,02 (\% \text{ ac. Linoleico}) + 3,04 (\% \text{ ac. Linolênico}) + (\% \text{ ac. Oleico}) \quad (2.2)$$

Estas técnicas são paliativas servindo apenas para classificação grosseira da capacidade secativa do óleo, pois a oxidação da amostra ocorre por reações envolvendo as insaturações presentes na estrutura. Durante o processo ocorre diminuição da concentração dos compostos insaturados e redução no valor de ii (SHAW et al., 1952).

2.7 VIABILIDADE DA RAÇÃO ANIMAL

Devido ao elevado preço da commodity milho e soja, em virtude da sazonalidade, ingredientes que mais contribuem para elevação no preço das rações de aves e suínos; é necessário à busca por alternativas economicamente viáveis para manter uma alimentação adequada a esses animais, sem prejudicar a produção, principalmente, os subprodutos da agroindústria, que são ingredientes de baixo custo e encontrados facilmente em certas regiões e em algumas épocas do ano (RODRIGUES, 2003).

Alimento alternativo é qualquer componente que substitua parcial ou totalmente o milho e o farelo de soja, que formam o básico para atender as exigências nutricionais dos animais nos diversos estágios de seu desenvolvimento. A soja por ser rica em proteína, fornece a quantidade necessária ao animal e o milho rico em energia útil. Geralmente em substituição ao milho é utilizado o sorgo, farelo de trigo, quirera etc. e o farelo de soja pode ser trocado por farinha de sangue, farelo de girassol, torta de algodão e outros, procurando suprir ao máximo as necessidades dos animais.

Alguns fatores são importantes para substituir às tradicionais fontes de energia e proteína, como o milho e a soja, nas rações para animais, tais como: a disponibilidade local ou regional do produto, baixo custo e qualidade nutritiva. A existência desses aspectos é fundamental para o êxito da substituição desses ingredientes em rações para frango de corte (DÁSSIE, 2000).

Uma infinidade de processos industriais geram além do produto principal, subprodutos de alto valor agregado, quer na sua forma natural, quer nos seus

constituintes. A agroindústria é rica na produção desses resíduos, sob uma variedade de formas, tais como, bagaço, farelos, polpas, entre outros.

Existem grande diversidade e quantidade de resíduos, com diferentes potenciais alimentício e como alternativas viáveis, tanto do ponto de vista nutricional como econômico, entretanto, muito deles se perdem ou são subutilizados, devido aos reduzidos conhecimento sobre o seu valor nutritivo e limitações de sua inclusão na produtividade animal (MANTEROLA et al., 1992). Vários originados de processamento industrial têm potencial de uso para redução no custo da produção. Dentre os subprodutos agrícolas da região amazônica destaca-se a torta de dendê, existem em quantidade considerável e que não vem sendo aproveitada sistematicamente na alimentação animal (SILVA & QUEIROZ, 2002).

O linho (*Linum usitatissimum*), a qual apresenta 32 a 38% de óleo e teores percentuais de LNA que variam de 44,6 a 51,5% do total de ácidos graxos (CARTER, 1993; CEOTTO, 2000) foi usado por Visentainer et al. (2003) para melhoramento da carne da tilápia (*Oreochromis niloticus*), via transferência de ácidos graxos ômega-3 da ração com óleo de linhaça para o conteúdo lipídico das cabeças, onde concluíram que a composição em ácidos graxos das dietas, assim como o seu tempo de fornecimento, foram refletidos diretamente na composição de ácidos graxos da cabeça da tilápia.

Conforme Pesce, (1941) o farelo da comadre-do-azeite não foi ainda examinado, mas em vista das propriedades fisiológicas do óleo, o farelo não deve servir na alimentação do gado; a não ser que quando tratado com água fervente (como se pratica para o óleo), quando as qualidades purgativas desaparecem e, neste caso, constituirá um alimento de valor regular.

2.8 EUPHORBIACEAE

Conforme Ribeiro, (2008) a família euforbiácea é uma das maiores e mais variáveis famílias de dicotiledôneas, distribuída em todo o mundo, especialmente nos trópicos, somando cerca de 7.500 espécies e 300 gêneros. Nas Américas ocorrem aproximadamente 2.500 espécies em 92 gêneros, com ocorrência em terra baixa e região de montanhas. Euforbiáceas neotropicais podem ser ervas; lianas lenhosas ou herbáceas, arbustos, arvoretas ou árvores de grande porte. A maioria das espécies, com

flores unissexuais pequenas e apétalas, que são polinizadas por insetos. Quanto à dispersão, o fruto da maioria das espécies é uma cápsula tipicamente trilobada, muitas vezes com estigmas persistentes no ápice, deiscente, de forma explosiva (balistocoria), com sementes duras caindo no chão. As flores são sempre unissexuais e as plantas monoicas ou dioicas. Nas primeiras, as flores de ambos os sexos parecem na mesma inflorescência, sendo as femininas em menor número, encontradas na base ou no ápice.

A mamona, *Ricinus communis* L. é uma planta oleaginosa que tem recebido grande destaque no programa brasileiro de biodiesel. A importância desta cultura para a produção do biocombustível no Brasil se deve à sua adaptação em regiões de baixo regime pluviométrico, como o Semi-Árido nordestino (LIMA, 2004). Assim, a introdução da cultura da mamona nessas regiões seria importante para a inclusão social pela agricultura familiar. O óleo de mamona possui uma vasta utilização industrial, merecendo destaque seu uso como lubrificante de peças em virtude de sua alta viscosidade (CASTRO et al., 2005). O valor elevado da viscosidade deve-se principalmente ao ácido ricinoléico, com o grupamento hidroxila, em sua composição, sendo assim, a transesterificação deste óleo, apesar de diminuir consideravelmente esta propriedade, produz um biodiesel muito viscoso, quando comparado aos ésteres das demais oleaginosas.

Altos valores de viscosidade podem prejudicar o mecanismo de atomização do jato de combustível e o sistema de injeção (COSTA NETO et al., 2000).

Com exceção do dendê (*Elaeis guineensis*) da família arecaceae, que já tem cultura tradicional na Amazônia, e leva cerca de 4 a 5 anos para o início de sua exploração, nenhuma outra oleaginosa nativa de ciclo vegetativo curto é indicada para obtenção de biodiesel. Tem-se sugerido a mamona (*Ricinus communis*) e o pinhão-bravo (*Jatropha molissima*) árvore da família euphorbiaceae comum na caatinga, como alternativas de cultivo na Amazônia, no bom entendimento, seria uma grave agressão aos ecossistemas da região à introdução das mencionadas espécies. O mesmo se poderia dizer de oleaginosas como soja (fabaceae), girassol (asteraceae) e colza (brassicaceae) que exigem grandes áreas de plantio, com riscos de desmatamento pela exigência de expansão da fronteira agrícola.

O dendê vem ganhando espaço por sua produtividade ser maior do que outras opções para produções de biodiesel. Enquanto a soja produz cerca de 550 quilos de óleo por hectare; o dendê produz 3-5 mil quilos por hectare e, por fornecer adicionalmente o óleo de palmiste (0,3-0,5 mil quilos por hectare); ainda segundo a Embrapa, (2005),

além disso, o dendê seria vantajoso economicamente também por precisar de pouca tecnologia para ser colhido e por crescer em solos pobres. Entretanto, ambientalistas criticam a expansão do plantio da palma, por considerarem que ele seja um dos maiores responsáveis pelos desmatamentos mundo afora. O principal foco do problema é na Indonésia e na Malásia, os maiores produtores de dendê. Nesses países o plantio é feito em florestas, minando a biodiversidade local, expulsando de suas terras animais como tigres de Sumatra e orangotangos (YUI, S. & YEI, S., 2013).

A comadre-do-azeite (*Omphalea diandra* L) é uma liana arbustiva originária do Brasil, distribuindo-se do Amazonas até o Rio de Janeiro, apresenta fruto comestível, o óleo é utilizado na fabricação de sabão medicinal e, também, como combustível e lubrificante (CORRÊA, 1931).

Conforme Pesce, (1941) os frutos deste cipó (*Omphalea diandra* L.) são redondos de tonalidade avermelhada, pele lisa e lustrosa deiscente. Quando maduras, abrem-se em três partes e deixam cair as três sementes que encerram. Estas são pouco achatadas, ligeiramente elípticas, de contorno arredondado, 4-5cm de diâmetro, cor pardo-claro quando novas e pardo-escuras (quase preta) quando secas. A semente é constituída por uma casca fina, dura, quebradiça, que envolve os cotilédones que formam as amêndoas, recoberto por uma massa branca e leve como algodão, a mesma que é encontrada na semente de mamona e seringa, em volta da amêndoa. O peso de uma semente seca (umidade 4%) é de 20g, em média, é composta de 24% de casca e 76% de amêndoa. A semente inteira contém 50,7% de óleo, sendo o conteúdo da amêndoa 66,7%.

Quanto a *Plukenetia polyadenia* Müll. Arg., os frutos deste cipó tem de 8 a 10 cm de diâmetro e se encontra marcado por seis gomos com arestas bastante salientes, guarda sementes parecidas com as da castanha-de-arara, e amêndoas ricas em óleo. A semente tem peso médio de 16 g quando seca, sendo de 10 g o peso da amêndoa descascada e contém 49,3% de óleo amarelo (PESCE, 1941).

Os parâmetros físico-químicos para os óleos de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite são escassos na literatura, Pesce, (2009) e Ribeiro, (2005) obtiveram algumas constantes físico-químicas para os óleos destas espécies, ver Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Parâmetros físico-químicos dos óleos de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite

Propriedade	Óleo de <i>P. polyadenia</i>		Óleo de <i>O. diandra</i>
	Ribeiro (2005)	Pesce (2009)	Pesce (2009)
% de óleo	58,2	49,3	-
Índice de saponificação (mgKOH/g)	191	177	191
Índice de refração	1,4673	1,4702	-
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	187,1	178,0	-
Viscosidade cinemática cSt (40°C)	14,3805	-	-
Densidade	0,9111 (40°C)	0,9206 (15°C)	0,9206 (15°C)
Ponto de solidificação (°C)	-	-17	-
Poder calorífico (Kcal/kg)	10295,67	-	-

Espécies de Euforbiáceas têm, sem dúvida, grande importância econômica e social na região amazônica, por exemplo, a mandioca (*Manihot esculentum*) constitui o principal alimento das populações ameríndias e ribeirinhas da região. Destaca-se como uma das principais culturas do Brasil, e a maior parte da sua produção é destinada à fabricação da farinha de mandioca. O restante é utilizado na alimentação humana e animal e na obtenção da fécula (BELEIA et al., 2006; FRANK et al., 2011). A fécula é a forma mais ampla de aproveitamento industrial da mandioca e é empregada como matéria-prima no processamento de diversos alimentos (NWOKOCHA et al., 2009; CARVALHO et al., 2010).

2.9 BIODIESEL

De acordo com a Resolução 7/2008 da Agência Nacional do Petróleo, a reação para a obtenção do biodiesel, pode ser a de transesterificação dos triacilglicerídeos, que tem como produto, uma mistura de monoalquil ésteres.

O potencial do biodiesel reside nos seguintes fatos: Brasil apresenta uma grande diversidade de matérias-primas oleaginosas, e as unidades industriais empregadas para o processo; têm grande flexibilidade em termos de dimensões, com pequena ou nenhuma necessidade de modificação, portanto, é possível que esse combustível renovável, se adapte às peculiaridades regionais do País e seja desenvolvido em programas não excludentes, sob os pontos de vista social e regional.

Segundo Monteiro et al., (2006) um litro de óleo vegetal pode substituir um litro de óleo diesel, enquanto 2,2 litros de petróleo bruto seriam necessários para essa mesma produção.

2.9.1. Principais processos de produção de biodiesel

As experiências brasileiras com o diesel vegetal iniciaram-se há cerca de 50 anos, especialmente com o óleo de palma (dendê). O Brasil foi um dos pioneiros em patentear processos de produção de óleo vegetal e animal para uso como combustível em motores do ciclo diesel. Atribui-se a Expedito Parente, fundador e presidente da TecBio, o depósito da primeira patente do processo industrial de fabricação do biodiesel, via da transesterificação de óleos vegetais, em 1980. Antes disso, patentes de outros processos industriais foram registrados, na Europa. Em 1988, a Alemanha e a Áustria começaram a produzir o biodiesel em escala comercial para uso como combustível (SISTEMA FIEG, 2014).

A transesterificação, o processo mais utilizado, pode usar a rota metálica ou etélica utilizando os mais variados tipos de catalisadores, os quais se encontram em aperfeiçoamento. Estudos recentes apontam que a técnica de transesterificação com a presença de enzimas provenientes de micro-organismos, mas conhecida como transesterificação enzimática, pode ser mais eficiente (MODI et al., 2007; SHAH, SHARMA, GUPTA, 2004; SHIEH, LIAO, LEE, 2003).

Na transesterificação o procedimento da mistura do álcool com o catalisador ocorre à reação do álcool com a base, que por sua vez, o metóxido de potássio se dissocia, formando o agente nucleofílico (íon alcóxido).

Conforme Eckey, (1956); Nouredini e Zhu (1997) a reação de transesterificação ocorre em 3 etapas, que está descrito na (Figura 2.7), na primeira etapa ocorre o ataque do íon alcóxido a uma carbonila do triglicerídeo gerando o primeiro intermediário tetraédrico; na segunda reage com o álcool formando um segundo intermediário tetraédrico; na terceira etapa, sofre rearranjo e então forma um alquil éster e um diglicerídeo.

Analogamente, sabe-se da existência dos intermediários formados na transformação de diglicerídeo em monoglicerídeo, e de monoglicerídeo em glicerina (MARCHETTI et al., 2007).

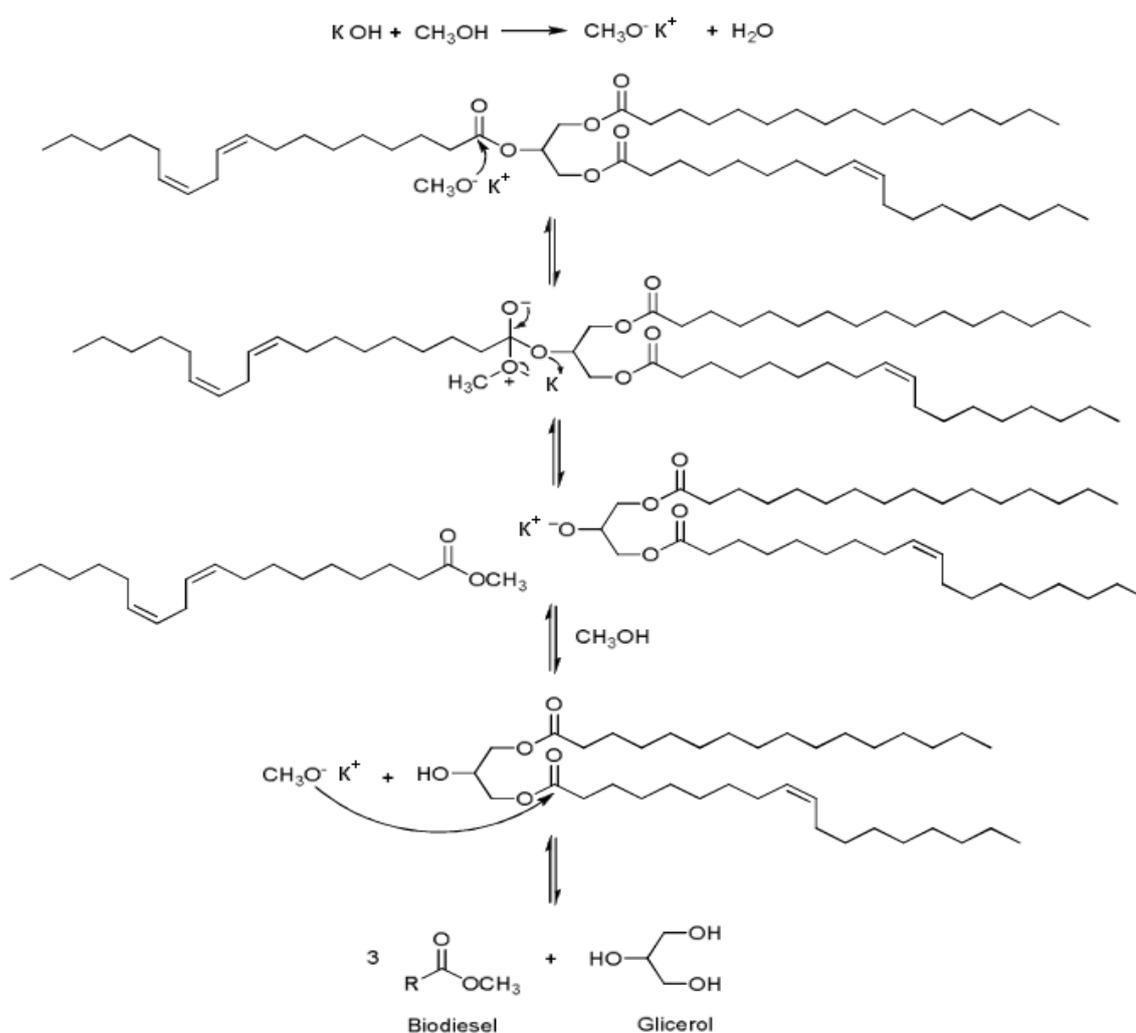


Figura 2.10 Mecanismo de transesterificação com catálise básica

2.10 FATORES QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são a razão molar álcool e óleo, tipo de álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo de reação e pureza dos reagentes e etc. (MEHER; NALK; DAS, 2004).

2.10.1 Razão molar álcool/óleo e tipo de álcool

A razão molar de álcool/óleo é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento de ésteres na reação de transesterificação. Uma razão estequiométrica de três moles de álcool para um mol de triacilglicerol é requerida para um rendimento de três moles de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. Porém, a transesterificação é uma reação reversível, que exige um excesso de álcool para direcionar a reação na formação de ésteres, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (GERIS et al., 2007).

Uma razão molar alta de álcool/óleo interfere na separação da glicerina, pois, a glicerina se solubiliza no álcool, dificultando sua separação.

Encinar et al., (2002) estudaram as relações molares entre 3:1 e 15:1, transesterificando etanol com óleo de *Cynara cardunculus*, temperatura (25 – 75°C), catalisador (NaOH e KOH), concentração de catalisador (0,5 – 1,5 wt%), massa de óleo (200g), tempo de reação (120 min.); observaram um aumento no rendimento de ésteres com o aumento da razão molar até um valor de 12:1. Os melhores resultados apresentados foram entre 9:1 e 12:1. Abaixo de 6:1 a reação ficou incompleta. Para razão molar de 15:1, a separação da glicerina se tornou difícil, o rendimento aparente dos ésteres diminuiu devido à parte do glicerol permanecer na fase do biodiesel. Uma razão de 9:1 mostrou-se mais apropriada para a reação.

Conforme Barreto et al., (2010) que realizaram a rota metílica na transesterificação do óleo de mamona, tomando como padrão a temperatura de 30°C e o tempo de reação de 60 minutos; estudaram a razão molar entre óleo e álcool de 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10, observaram que a transesterificação realizada a uma razão molar de 1:10 de óleo e álcool teve uma massa em éster maior em relação as outras razões, porém na realização dos experimentos de purificação, durante a lavagem, parte da amostra é perdida. O melhor rendimento foi á amostra de razão molar 1:6 com rendimento de 87,97%.

A produção de ésteres etílicos via catálise básica torna-se mais difícil comparada com a produção de ésteres metílicos, pela formação de emulsão estável indesejada durante a etanólise. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídeos à temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, formando emulsões durante a reação. Porém, nas metanólises, estas emulsões formam facilmente duas camadas, uma inferior (glicerol) e outra superior rica em ésteres, e na etanólise, elas são mais estáveis e severas, dificultando a separação e purificação dos ésteres (ZHOU, KONAR, BOOCOOK, 2003).

As emulsões são em parte causadas pela formação de intermediários, mono e diacilgliceróis, os quais possuem grupos hidroxilas e cadeias de hidrocarbonetos não polares, sendo agentes superficiais fortemente reativos quando em concentrações elevadas, impedindo a transferência de massa esperada de acordo com a cinética da reação homogênea. O grupo não polar que é maior no etanol em relação ao metanol é o suposto fator crítico que estabiliza as emulsões (MEHER, VIDYA, NAIK, 2006).

Conforme Knothe et al., (2006), biodiesel produzido a partir de alcoóis de cadeia ramificada pode melhorar significativamente as propriedades de fluxo a frio relativas aos ésteres metílicos correspondentes. A substituição do grupo isopropílico pelo grupo metílico da porção éster reduz a temperatura de cristalização em 11°C; a comparação de dados para os mesmos ésteres alquílicos de óleo de soja apresenta reduções de 0 a -9°C para ponto de névoa e de -2 a -10°C para ponto de fusão.

Em estudos com diferentes alcoóis, foi observado que a conversão em ésteres decresce com o aumento do tamanho da cadeia linear que forma o álcool, o que corrobora a afirmação que alcoóis de cadeia ramificada são mais lentos, sugerindo diminuição da atividade catalítica, por impedimento estérico, na produção de biodiesel (SUAREZ et al., 2004).

A reação de transesterificação pode ser realizada com ou sem catalisadores, utilizando alcoóis primários ou secundários. Dentre estes destacam-se, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, porém, metanol e etanol são utilizados com maior frequência devido ao menor tamanho da cadeia e maior polaridade, o que acelera a velocidade da reação (BERNARDO, 2010; DEMIRBA, 2009).

2.10.2 Composição do óleo

Os óleos vegetais são triglicerídeos formados a partir de ácidos graxos e glicerol. Contêm vários tipos de fragmentos alquílicos distribuídos mais ao menos ao acaso, podendo uma molécula conter três resíduos iguais de um mesmo ácido ou resíduos distintos. Desta forma, as diversas moléculas de triglicerídeos constituintes de um mesmo óleo vegetal, podem ou não apresentar a mesma massa molecular.

A importância do conhecimento sobre a composição química do óleo utilizado para a produção de biodiesel se deve à qualidade do biodiesel, que depende diretamente do óleo ou gordura utilizados (DABDOUB et al., 2009).

Cada óleo ou gordura é uma mistura de triglicerídeos contendo diferentes ácidos graxos. Não é possível dizer que um óleo seja, necessariamente melhor do que o outro para a produção de biodiesel, mas se pensarmos nas características das moléculas envolvidas, pode-se verificar que algumas composições são mais adequadas do que outras. Podemos observar pela fórmula dos ácidos graxos, e conseqüentemente dos triglicerídeos, que eles variam basicamente pelo tamanho da cadeia radical, pela presença ou ausência de insaturações em cada uma destas cadeias e pela posição das insaturações.

Quanto às substâncias não transesterificantes presentes no óleo, quando em teores maiores que 2%, afetam a qualidade do biodiesel contribuindo para o depósito de materiais em bicos injetores; aumento da viscosidade, e conseqüentemente, aumento da capacidade de cristalização do biodiesel a baixas temperaturas (TECBIO, 2006).

2.10.3 Tipo e quantidade de catalisador

Anwar e colaboradores (2008), estudaram a transesterificação do óleo de colza com alguns tipos de catalisadores homogêneos básicos, NaOH, KOH e seus metóxidos. O comportamento das variáveis do sistema, quantidade de catalisador, razão metanol/óleo, temperatura, tempo de reação e velocidade de agitação foram observados. A conversão de 96% foi obtida utilizando 1% de KOH como catalisador, 65°C, metanol/óleo de 6:1, agitação de 600 rpm, em 2 horas de reação. Neste trabalho pode-se observar que a conversão não é diretamente proporcional a algumas variáveis do sistema, como a quantidade de catalisador e a razão álcool/óleo, onde existe um ponto ótimo de uso para estes parâmetros.

Atualmente, a grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo, emprega o metóxido de sódio como catalisador, embora, isto exija o uso de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres e baixo teor de água; os metóxidos de sódio e de potássio são os catalisadores básicos que apresentam os maiores rendimentos de reação (DABDOUB, BRONZEL, 2009).

A transesterificação catalisada por base termina aproximadamente em uma hora. A razão molar álcool/óleo comumente empregada é 6/1.

Os alcoolatos metálicos são os catalisadores mais ativos e bastante utilizados em escala industrial; pois, além dos tempos de reação reduzidos, pode ser utilizados em baixas concentrações, fornecendo altos rendimentos reacionais (99%) em condições moderada; o inconveniente que tem sido sistematicamente levantado na literatura, e apontado como principal desvantagem do processo de catálise alcalina: é a geração de grandes quantidades de efluentes aquosos alcalinos, quando se utiliza a “lavagem por via úmida”, para a remoção do catalisador dissolvido de qualquer sabão que esteja presente, além da remoção completa do álcool e de qualquer tipo de material inorgânico. Este processo exige, conseqüentemente, a secagem final do produto (GERIS et al, 2007).

Com relação aos catalisadores heterogêneos, que vem recebendo uma atenção maior nos últimos anos, os catalisadores reportados nos artigos científicos, estão incluídos: enzimas, óxidos, resinas de troca iônica, zeólitas entre outros.

A obtenção de biodiesel por processos convencionais, normalmente utilizando catalisadores ácidos e básicos líquidos, vem sendo substituídos por bases sólidas por apresentarem maior facilidade na separação produto/catalisador; redução nos custos com energia e relacionados à corrosão (neutralização cáustica); além de ser ambientalmente melhor, pois reduzem os rejeitos. O uso de catalisadores heterogêneos não produzem sabões através de neutralização de ácidos graxos livres (VICENTE et al. 2004). Conseqüentemente, um processo mais econômico, nos seus mais variados aspectos.

No sistema enzimático as variáveis reacionais estudadas são: solvente, pH, temperatura, tipos de micro organismo gerador da enzima, longevidade dos sistemas heterogêneos, entre outros. Embora algumas variáveis representem economia nos custos do processo, tais como temperaturas brandas de reação, os rendimentos e tempos de reação ainda estão longe do ideal.

Noureddine; Gao; Philkana (2005) estudaram a transesterificação enzimática do óleo de soja com o metanol e etanol. Foram testadas nove fontes de lípases e selecionada a lípase proveniente de *Burkholderia cepacea* (PS), por apresentar o maior rendimento reacional. Empregando-se a enzima OS imobilizada, foram investigados os efeitos da concentração de água, álcool, biocatalisador e temperatura reacional no rendimento da reação, bem como determinada a estabilidade térmica do derivado imobilizado. As condições ótimas para a conversão de 10 g de óleo de soja foram, 35°C, 1:7,5 de razão molar óleo/metanol, 0,5 g de água e 475 mg de lípases para a rota metílica, e 35°C, 1:15,2 razão molar óleo/etanol, 0,3 g de água e 475 mg lípase para a rota etílica. Foram obtidos 67 e 65% mol de ésteres metílicos e etílicos respectivamente, em 1 hora de reação nas condições ótimas.

2.10.4 Tempo e temperatura

O tempo de reação é outra variável importante na transesterificação, tratando-se de um processo reversível, o equilíbrio reacional pode acontecer em tempos variáveis.

Brandão et al. (2006) e Lacerda et al. (2005) observaram que no processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu, considerando a razão óleo/álcool e teor de catalisador constante, não foram verificadas variações significativas no teor de ésteres em tempos reacionais superiores a 60 minutos.

Conforme Silveira (2011) a temperatura influencia diretamente a velocidade de reação. A constante de velocidade (k) é uma característica do processo químico envolvido na transformação de reagentes em produtos e independe da concentração de reagentes, mas depende das condições operacionais onde é conduzida a reação.

A temperatura de operação deve variar segundo a característica do óleo (MA; HANNA, 1999). Freedmam; Pryde; Mounts (1984) variaram a temperatura para a transesterificação do óleo de soja com metanol e álcalis, em três níveis 32, 40 e 60°C, e nesta última obtiveram o maior rendimento.

Conforme Knothe; Gerpen; Krohl (2005) outros álcoois (etanol e butanol) requerem temperaturas mais altas (75 e 114°C, respectivamente) para uma conversão ótima.

Em diversos trabalhos publicados, toma-se a temperatura um pouco abaixo da temperatura de ebulição do álcool utilizado na transesterificação, para evitar perdas do mesmo. Na tabela 2.5 estão algumas propriedades dos alcoóis mais utilizados nos processos de obtenção de biodiesel por transesterificação.

Tabela 2.5 - Propriedades dos alcoóis (C₁-C₄)

Tipo de álcool	Massa Molecular	Ponto Ebulição (°C)	Ponto Fusão (°C)	Densidade (g/ml)
Metanol	32,042	65,0	-93,9	0,7914 ^{20/40}
Etanol	46,069	78,5	-117,3	0,7893 ^{20/40}
1-Propanol	60,096	97,4	-126,5	0,8035 ^{20/4}
2- Propanol (iso-Propanol)	60,096	82,4	-89,5	0,7855 ^{20/4}
1-Butanol (n-Butanol)	74,123	117,2	-89,5	0,8098 ^{20/4}
2-Butanol	74,123	99,5	-	0,8080 ^{20/4}
2- Metil-1-propanol (iso-butanol)	74,123	108,5	-	0,8018 ^{20/4}
2-Metil-2-propanol (terc-butanol)	74,123	82,3	25,5	0,7887 ^{20/4}

Encinar et al. (2002).

Além dessas variáveis, destacam-se ainda outros fatores importantes, tais como, a umidade, teor de ácidos graxos livres e velocidade de agitação.

A presença de umidade provoca a hidrólise dos ésteres monoalquílicos na transesterificação e os ácidos carboxílicos, produtos da hidrólise, reagem com o catalisador alcalino formando sabão (ISLAM et al., 2012). O rendimento da transesterificação etílica em meio alcalino (2% de NaOH) de 95,8% para 73,2%, quando a concentração de água é alterada de 0,15% à 0,66% (BRANDÃO et. al., 2006).

Conforme Santos (2008) na catálise ácida, o teor elevado de ácidos graxos livres é uma alternativa interessante para a obtenção de ésteres monoalquílicos; entretanto, na catálise básica, um teor elevado desses ácidos no óleo, leva à produção de sabão e água, o que, diminui consideravelmente o rendimento da reação principal, quando a concentração de ácidos graxos livres é superior a 5%.

Segundo Alcantara et al. (2000), uma agitação eficiente é essencial para obter altos valores de conversão em curto tempo de reação. E seus experimentos, para a

produção do biodiesel a partir do óleo de soja e do metanol, foram avaliados as velocidades de agitação de 360 e 600 rpm. Os resultados de conversão obtidos foram de apenas 12% em oito horas de reação, com agitação de 360 rpm e quando a velocidade de agitação foi aumentada para 600 rpm, foi obtida uma conversão de cerca de 96% com tempo de reação de duas horas.

A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool/óleo vegetal para que a transesterificação proceda eficientemente. No entanto após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reacional. Este fenômeno pode implicar em uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo (GERPEN et al., 2004).

2.11 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Conforme Dabdoub et al. (2009) enumeram algumas propriedades do catalisador heterogêneo ideal: ele deve realizar de preferência a transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres, simultaneamente, possibilitando o uso de qualquer matéria lipídica, sem a necessidade de refino ou pré-tratamento; deve tolerar a presença de água e ácidos graxos livres; deve atuar em temperatura moderadas e de preferência à pressão atmosférica; ser 100% insolúvel no meio reacional, atuando de forma 100% heterogênea para facilitar sua remoção e a purificação, tanto da fase glicerínica quanto do biodiesel; ser reutilizável; apresentar alta eficiência e atividade; ser produto de fácil obtenção.

2.12 CAULIM

No Estado do Pará há três indústrias de beneficiamento de caulim com produção de mais de 2,5 milhões de toneladas/ano e um percentual de cerca de 30% de rejeito, constituído basicamente por caulinita e granulometria inadequada para a produção de papel. Pesquisadores da UFPA vêm usando este material para a síntese das zeólitas analcima e zeólita A, que são alumino silicatos porosos contendo na sua estrutura cátions de compensação com metais alcalinos e alcalinos terrosos trocáveis, os quais podem ser utilizados em processos de troca iônica e catálise. Da mesma forma, a

Alunorte (maior produtor mundial de alumínio) apresenta como subproduto um volume considerável de hidróxido de alumínio que pode ser transformado facilmente em alumina (óxido de alumínio), considerado um importante agente na fabricação de zeólitas com aplicação em catálise. Assim, o projeto tem como um de seus objetivos a utilização de zeólitas (cujo processo é dominado por pesquisadores da UFPA) como catalisadores do processo de transesterificação dos óleos de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite.

O Nordeste do Estado do Pará, região do Rio Capim, destaca-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. Ela está localizada entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre IPIXUNA e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim (Figura 2. 11). O principal nível do minério (caulim macio) está localizado em média, a 20m de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro – considerado como estéril, em função do elevado teor de ferro – e sedimentos argilo-arenosos sotopostos (Formação Barreiras). No caso estéreis representam um custo adicional para retirada e separação do mesmo (CARNEIRO et al., 2003).



Figura 2.11 Mapa de localização com as principais operações de caulim na região de Capim.

Fonte: (CARNEIRO et al., 2003)

Carneiro et al. (2003) realizaram a caracterização mineralógica e geoquímica do caulim duro da região do Capim, assim como, sinterização com a finalidade de acompanhar as transformações químicas e físicas sofridas por este material, em função da queima, com objetivo de chegar a algum tipo de aplicação a um material até então considerado rejeito.

Conforme Do Nascimento et al. (2011) as argilas naturais têm a capacidade catalítica baixa para reações em ambiente polares ou não polares. Geralmente as propriedades estruturais destes materiais pode ser modificada pela ativação do ácido, antes porém, o caulim deve ser convertido em metacaulim, pois este, é mais susceptível a lixiviação ácida; a ativação ácida do metacaulim aumenta a área de superfície e volume de poros, e pode gerar locais de ácido de Brönsted e/ou de Lewis, características importantes para esta transformação catalítica.

Augumas propriedades das argilas, como a capacidade de troca iônica e aumento do espaçamento interlamelar, podem influenciar nas característica físico-químicas. Devido à grande área superficial das argilas, característica importante nos catalisadores heterogêneos, e a sua abundância na natureza, as argilas vêm sendo exploradas para aplicação como catalisadores em diversas reações, alguns tratamentos realizados em argilas, podem alterar sua estrutura cristalina de forma a melhorar seu desempenho como catalisador. Os processos mais utilizados para esta finalidade são, processos de intercalação e pilarização, tratamentos com ácidos minerais e impregnação com sais inorgânicos (REZENDE, 2006).

Do Nascimento et al. (2011) realizaram a caucinação do metacaulim a 850°C e ativou a 400W durante 15min, o mesmo, apresentou uma área superficial de 187m²g⁻¹, obteve sítios acídicos com uma concentração de 4,32 mmolg⁻¹ e uma conversão de 96,5% (115°C, 40min, a relação de ácido olêico:metanol de 1:60). Sabe-se que os rendimentos catalíticos são significativamente aumentados quando a temperatura da reação é elevada, para estes estudos, o desempenho do catalisador MF354M4W15, foi avaliado na esterificação do ácido oléico com metanol, utilizando uma razão molar de ácido:metanol de 1:60 a 70,85,100 ou 115°C durante 30 min. Como esperado o aumento da temperatura foi fundamental para a conversão do ácido no éster metílico na presença do catalisador. Quando as conversões foram realizadas a 70 e 100°C, por exemplo, a porcentagem de conversão aumentou de 58 para 95,2%.

2.13 PODER CALORÍFICO

O conteúdo energético de um combustível é uma medida termodinâmica que representa a variação de energia liberada durante sua combustão completa, denominada de poder calorífico. Esta propriedade em um sistema de geração de calor, por exemplo, seria o principal fator a ser considerado em um combustível, a partir da qual seria avaliada a relação custo benefício de utilização de um ou outro combustível. Além disto, o poder calorífico é influenciado por um conjunto de propriedades do combustível, como: sua composição química original, presença de metais, água (umidade), entre outras. Propriedades estas que podem variar significativamente de um combustível para outro, em caso de substituição de fornecedores, origem do combustível, ou mesmo em casos de adulterações, afetando o rendimento deste combustível no processo a que se destina (DA COSTA et al. 2009).

Os combustíveis geralmente são compostos por hidrogênio, cujo poder calorífico é de 28700 Kcal/kg, e pelo carbono, o qual o valor é de 8140 Kcal/kg. Desta forma, define-se que quanto maior a quantidade de hidrogênio na composição de um combustível, maior seu poder calorífico (SOUZA, 2010).

O biodiesel é menos energético se comparado ao diesel mineral, pois não contém hidrocarbonetos aromáticos, elementos que conferem alto poder calorífico ao diesel. Entretanto, o biodiesel possui ésteres alquílicos com diferentes níveis de saturação, o que leva ao fato de o biodiesel ter menor poder calorífico, tendo como base o valor mássico, mas possuindo um maior valor por unidade de volume, aspecto este atribuído a sua maior densidade. Em motores utilizando biodiesel como combustíveis, observa-se uma redução de cerca de 8,9% na potência, baseando-se no fato de os mesmos funcionarem com um sistema de injeção por deslocamento volumétrico de combustíveis (KNOTHE et al. 2008).

Estudos para avaliar o desempenho operacional de motores utilizando biodiesel não apontaram indícios de aumento de desgaste, comprometimento de potência ou redução na durabilidade, no entanto vários autores observaram aumento no consumo de combustível à medida que se aumenta a proporção de uso do biocombustível. Comparando B0 com B100, Lopes et al. (2004), ensaiando trator agrícola, verificaram que o consumo de combustível específico aumentou 11%, entretanto não foram observados anomalias no funcionamento. Camara (2009), em experimento similar, evidenciou que, a partir de B25, houve aumento no consumo específico, chegando a

14%, relacionando B0 com B100 e Grotta et al. (2008) verificaram que o consumo de combustível horário aumentou 4,9%, o consumo ponderal 13,0% e o consumo específico 11,4%, confrontando B0 com B100.

2.14 PADRONIZAÇÃO DO BIODIESEL NO BRASIL

A padronização do biodiesel no Brasil é feita conforme as normas nacionais da NBR e da ABNT, e internacionais da ASTM, da ISO, e do CEN. A especificação do Biodiesel B100, segundo a resolução ANP n 7/2008 (anexo A), que é exigido para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os seus respectivos limites de contaminantes e os métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade.

Durante o processo de transesterificação, gliceróis intermediários como mono- e diacilgliceróis são formados, sendo que uma pequena quantidade destes pode permanecer retida no produto final (ésteres metílicos ou quaisquer outros alquil-ésteres). Além destes gliceróis parcialmente reagidos, triacilgliceróis não reagidos, bem como, glicerol, ácidos graxos livres, álcool e catalisador residuais podem contaminar o produto final.

A determinação da qualidade do combustível é, portanto, um aspecto de grande importância para o sucesso da comercialização do biodiesel. A manutenção da oferta de um combustível de alta qualidade, que não apresente problemas operacionais, é um pré-requisito para a aceitação do biodiesel no mercado (KNOTHE et al., 2006).

Antes de se analisar os parâmetros mais importantes da caracterização do biodiesel; é de suma importância entender o princípio de funcionamento dos motores diesel, que difere significativamente dos motores de ignição por centelha.

Os motores de ignição por compressão (motores Diesel), a combustão ocorre espontaneamente devido à alta pressão a que fica submetido o ar, na câmara de combustão, onde o combustível Diesel é injetado (SCHLOSSER; CAMARGO; MACHADO, 2004).

2.14.1 Aspecto

O aspecto do biodiesel é um parâmetro considerado apenas na RANP 07/08. Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas. O aspecto do biodiesel pode estar também relacionado com características moleculares do biodiesel, bem como com o processo de degradação durante a estocagem (LOBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

2.14.2 Densidade

A massa específica do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular, ou seja, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a massa específica. No entanto, este valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas como, por exemplo, o álcool também poderá influenciar na massa específica do biodiesel. Comparado com o diesel mineral, o biodiesel apresenta maior massa específica. (LOBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

2.14.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade expressa à resistência oferecida ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado do sistema de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel (BIODIESELBR, 2007). A viscosidade aumenta com o comprimento dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação, é, portanto, função das dimensões da molécula e de sua orientação, ou seja, aumenta com a hidrogenação (MORETO e FETT, 1989).

A diferença de viscosidade entre os triglicerídeos presentes em óleos vegetais e os ésteres correspondentes, resultantes de reações de transesterificação, corresponde a aproximadamente uma ordem de magnitude e, depende da eficiência do processo (redução da viscosidade da matéria-prima).

2.14.4 Ponto de fulgor

A definição clássica de ponto de fulgor é a menor temperatura na qual uma substância libera vapores em quantidade suficientes para que a mistura de vapor e ar logo acima de sua superfície propague uma chama, a partir do contato com uma fonte de ignição. Para melhor compreensão vamos supor que a Região Norte que apresenta uma temperatura em torno de 27°C e ocorrendo um vazamento de um produto com ponto de fulgor de 10°C; significa que o produto nessas condições está liberando vapores inflamáveis, bastando apenas uma fonte de ignição para que haja a ocorrência de um incêndio ou de uma explosão. Por outro lado, se o ponto de fulgor do produto for de 40°C, significa que este não estará liberando vapores inflamáveis.

Normalmente o biodiesel apresenta ponto de fulgor > 150°C, superior ao diesel que esta temperatura está entre 52-66°C, já a gasolina é de -40°C. Conforme Knothe et al., (2006) um valor específico para o limite máximo de metanol no produto é especificado na norma europeia de biodiesel (0,2% na norma EM 14214), mas este parâmetro não faz parte da norma ASTM, no entanto, o ponto de fulgor em ambas as especificações limita o teor de álcool. Testes demonstram que tão pouco quanto 1% de metanol no biodiesel pode reduzir o ponto de fulgor de 170°C a <40°C. Assim, ao incluir uma especificação de 130°C para o ponto de fulgor, a norma ASTM limita a quantidade de álcool a concentrações muito baixas (<0,1%). Teores residuais de álcool no biodiesel são geralmente muito baixos para resultar em qualquer efeito negativo no desempenho do combustível. Por outro lado, a flexibilização dos limites estabelecidos para o ponto de fulgor representa um grande perigo para a segurança do processo, porque o combustível poderá vir a ser classificado como gasolina (que apresenta um baixo ponto de fulgor), ao invés de um combustível do tipo diesel.

2.14.5 Número de cetanos

Assim como a octanagem, o número de cetanos é indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível. Quanto maior o número de cetanos mais curto será o tempo de ignição. O hexadecano (cetano) é estabelecido como padrão de valor de 100 na escala de cetano, enquanto que para o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano é atribuído o valor 15 (KNOTHE, 2005).

Combustíveis para motores a diesel devem possuir NC entre 30 e 60, sendo os mais favoráveis entre 45 e 50. Um combustível com $NC > 60$ queima quase que instantaneamente após ser injetado no cilindro; causando danos ao motor, redução de potência e fadiga exagerada nos elementos mecânicos. Já um combustível com $NC < 30$ apresenta dificuldades de inflamação, retardando a autoignição, não permitindo bom arranque a frio e provocando a emissão de fumaça em grande quantidade no escape (SZKLO, ULLER, 2008).

A variação no número de cetanos de um combustível depende da matéria-prima empregada em sua produção, sendo geralmente maior o número de cetanos de biodiesel em relação ao diesel comum. Tal variável apresenta maiores valores de acordo com o aumento do tamanho da cadeia e decresce com o aumento do número de duplas ligações (LIMA, 2004).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Os materiais utilizados neste trabalho foram óleos de *Plukenetia polyadenia*, *Omphalea diandra* e *Carapa guianensis* Aubl. Os frutos das duas primeiras espécies foram coletados em Benfica e o da andiroba foi coletado no “Bosque Camilo Viana” da Universidade Federal do Pará. O material para preparação da zeólita foi gentilmente cedido pela refinaria de alumina, HYDRO, situada no município de Barcarena, no estado do Pará. ALBRAS – Alumínio Brasileiro S/A.

3.2 FRUTOS DE COMPADRE-DO-AZEITE E COMADRE-DO-AZEITE

A propagação por semente de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite é bastante simples e sua emergência é bem rápida. São cipós escandentes (plantas que tendem a treparem em um apoio) com produção de frutos (com 3-4 sementes), nos meses de abril a outubro; sugerindo a possibilidade da propagação vegetativa tanto com sementes, quanto de maneira assexuada através do enraizamento de estacas ou indução de brotações laterais através das gemas, que crescem e projetam-se sobre as árvores, com ocorrência em áreas de terras úmidas próximas de rios e igarapés.

A ideia é promover o cultivo das duas espécies em áreas nativas de mata ciliar, de forma permanente, sem destruição do cultivo, preservando o meio ambiente da ação entrópica pela busca de outros recursos naturais. A geração dessa tecnologia se insere claramente em programas governamentais de apoio a agricultura familiar na produção de biodiesel, sem agressão ao meio ambiente.

As duas referidas espécies são produtoras de óleos vegetais que podem ser utilizados para produção de biodiesel, num percentual superior a várias outras oleaginosas, alcançando 53-72% do peso seco das sementes, que em média pesam de 16-20 g.

Mudas produzidas foram introduzidas no “Bosque Camilo Viana”, da Universidade Federal do Pará, plantadas perto de árvores de grande porte, que servem como tutoras, observa-se a muda de *P. polyadenia* projetando-se num pau mulato

(rubiaceae), a procura de insolação. Observação de campo mostrou que a regeneração natural das plantas ocorre com grande intensidade, já tendo sido produzido uma grande quantidade de mudas para futuros trabalhos de manejo e domesticação (Fig. 3.1).



Figura 3.1. Mudas de *P. polyadenia* no “Bosque Camilo Viana”

3.3 COLETA DOS FRUTOS DE COMPADRE-DO-AZEITE E COMADRE-DO-AZEITE

Para a coleta do material em estudo foi necessário uma autorização a Secretaria de Estado de Meio Ambiente – SEMA.

Os frutos foram coletados no Município de Santa Isabel do Pará, em área que fica na confluência do Rio Guama com o Rio Caraparu, a vicinal de acesso é a Estrada do Tacajós (Figura 3.2).

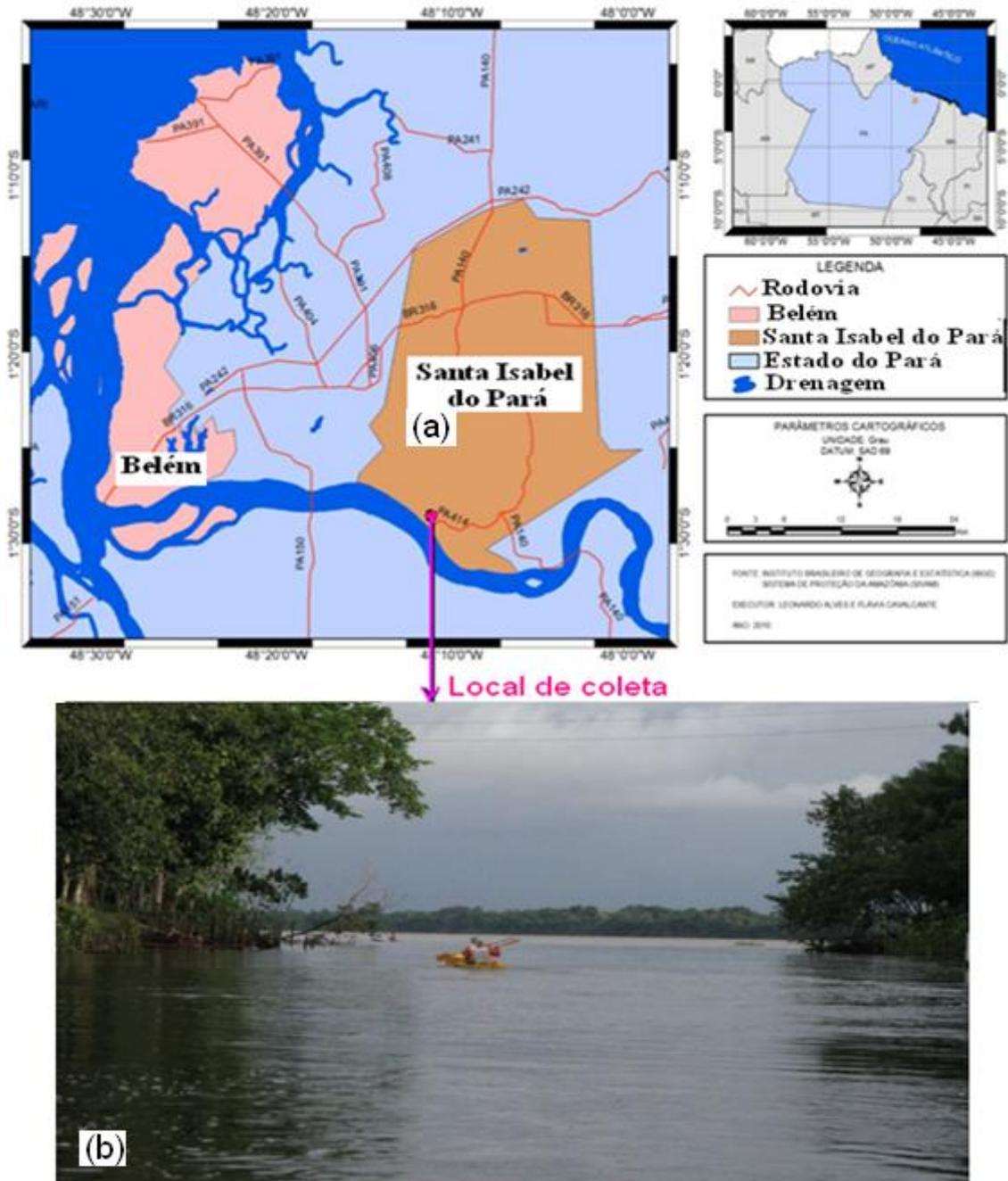


Figura 3.2 (a) Mapa do Município de Santa Isabel e (b) foto da confluência do Rio Caraparu com o Rio Guamá.

Fonte: IBGE, 2014 (a); eart.esp., 2014 (b).

O material botânico foi levado à Coordenação de Botânica do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) para identificação das espécies. Foram feitas por comparações com exsicatas autênticas e elucidadas pelo botânico Ricardo Secco, especialista em Euphorbiaceae depositadas no Herbário João Murça Pires do MPEG. Os números dos registros são MG 170411 (Fig. 3.3) para *Plukenetia polyadenia* Müll. Arg.

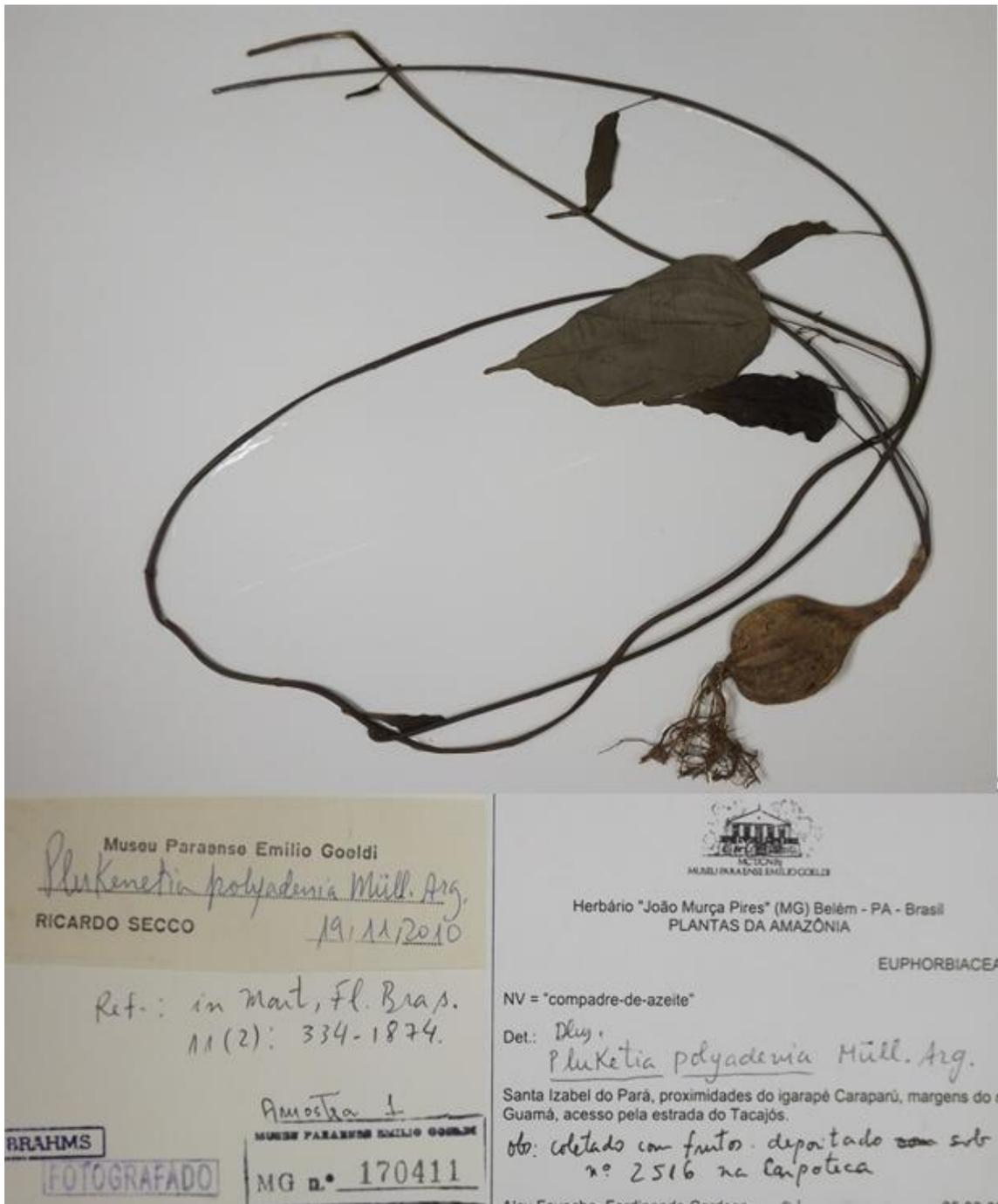


Figura 3.3. Exsicata da *Plukenetia polyadenia* Müll. Arg.

E MG 178839 (Fig. 3.4) para *Omphalea diandra* Aubl.

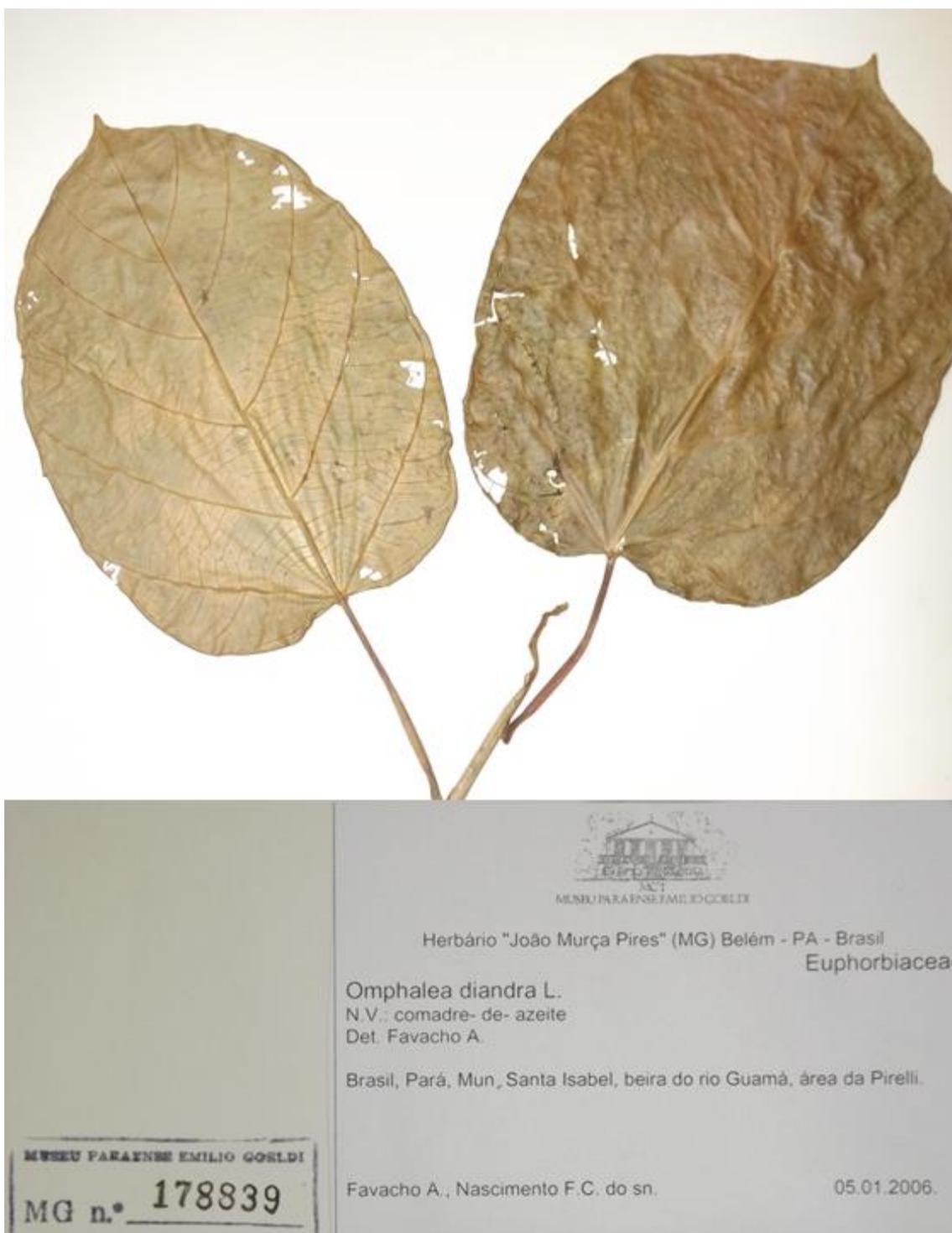


Figura 3.4. Exsicata da *Omphalea diandra* Aubl.

Os frutos coletados (Figura 3.5) foram transportados para o Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, onde foram retirados o epicarpo e mesocarpo.



Figura 3.5 - Fruto e sementes (A) *Plukenetia polyadenia* (B) *Omphalea diandra*.

As sementes foram distribuídas em bandejas teladas para desidratação em estufa com circulação de ar forçada em temperatura em torno de 40°C, após uns três dias, retiradas da estufa e quebradas manualmente removendo-se o endocarpo, as amêndoas retornam para a estufa (Figura 3.6) até atingir umidade final em 10% b. u.



Figura 3.6 – Estufa com as amêndoas

As amêndoas foram trituradas em desintegrador modelo B611, marca Vencedora Mectron (Figura 3.7). Esse material foi moído e submetido à extração.



Figura 3.7 - Desintegrador modelo B611

3.4 OBTENÇÃO DO ÓLEO

Os óleos foram obtidos por três processos extrativos, extração por prensagem, extração por solvente e extração mista.

3.4.1 Extração por prensagem

A extração do óleo foi realizada por meio do processo físico de prensagem em temperatura ambiente, na prensa hidráulica de marca Marconi, modelo TE-098 (Figura 3.8). As amostras (600 – 800g) foram subdivididas e envolvidas em pequenas toalhas de pano (guardanapos de saco de açúcar com aproximadamente 200g cada um) e introduzidas na prensa, onde a pressão foi elevada gradativamente, sempre havendo um tempo de espera para escoamento do óleo, até pressão máxima de 10 t.



Figura 3.8 - Prensa hidráulica

3.4.2 Extração por solvente

A extração foi realizada em extrator sohxlet, usando-se hexano (p.e. = 69°C) como solvente orgânico, na temperatura um pouco acima da temperatura de ebulição do solvente, em torno de 75°C, não se fez a contagem das sifonadas, porém, se parou a operação quando a solução de refluxo apresentava-se límpida (nenhum vestígio de

óleo). A solução hexânica obtida foi concentrada em evaporador rotativo sob vácuo, em temperatura abaixo da temperatura de ebulição do solvente, em torno de 65°C.

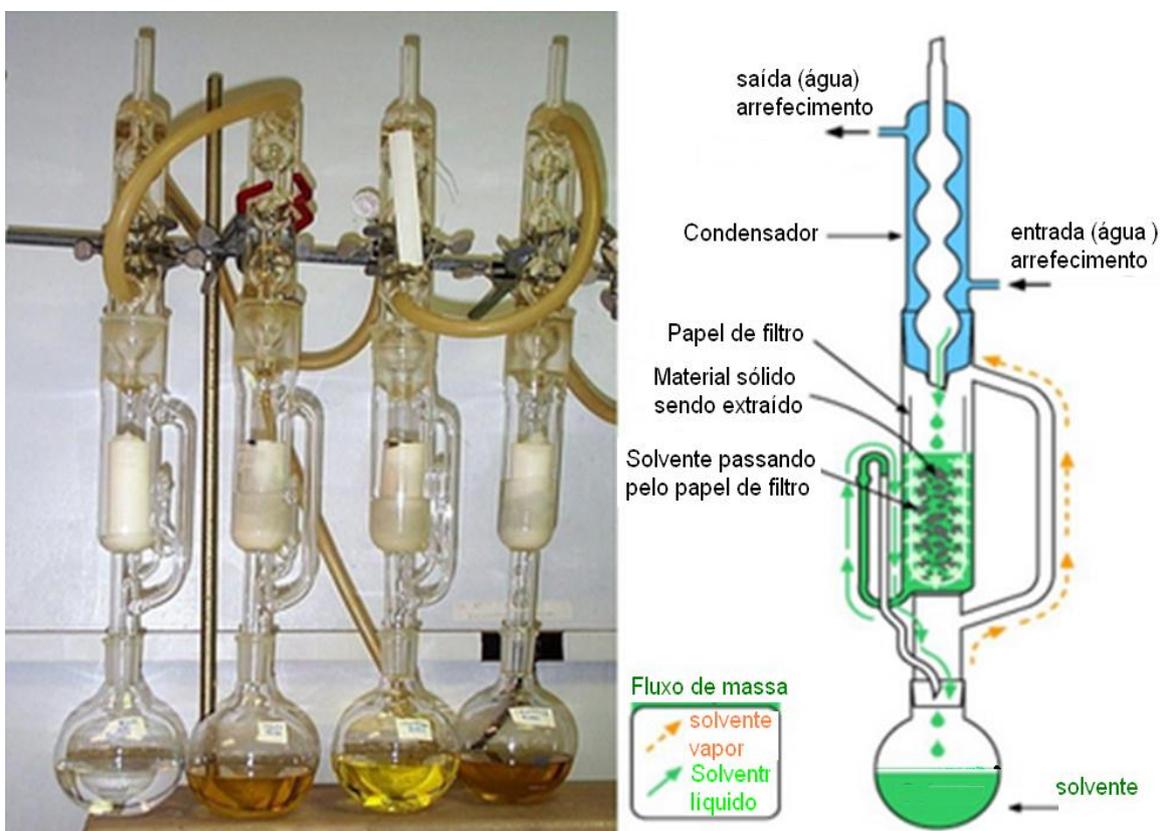


Figura 3.9 – Sistema de Soxhlet

3.4.3 Extração mista

Na extração mista foi realizada primeiramente a prensagem a frio das amêndoas; da torta resultante procedeu-se a extração por solvente.

3.5 ANÁLISE DA TORTA

As tortas obtidas da extração dos óleos por prensagem de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite foram às matérias-primas para a análise proteica.

A energia alimentar é expressa em kilocalorias (kcal). O valor energético foi calculado a partir dos teores em proteínas, lipídios e glicídios, utilizando os coeficientes específicos que levam em consideração o calor de combustão e a digestibilidade, foram calculados de acordo com o sistema de Atwater (MERRILL, WATT, 1973). Os valores

calóricos (V.C.), geralmente refletem a prática comum (4-4-9 kcal/g de proteína, carboidrato e gordura, respectivamente).

As análises de umidade (U), resíduo mineral fixo (R.M.F), lipídios (Lip.) e proteínas (Prot.), foram realizadas de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. O teor de carboidratos (carb.) foi calculado pela diferença entre 100 e a soma das porcentagens de água, proteínas, lipídios e cinzas, os valores de carboidratos incluem a fibra alimentar total.

3.6 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

No procedimento, pesou-se em torno de 100 mg da amostra de óleo em tubo apropriado com tampa. Foram adicionados 3 mL de solução metanólica de metóxido de sódio a 3%, a mistura foi aquecida em banho-maria à temperatura de ebulição por 3 minutos; após resfriamento, adicionou-se 3 mL de solução metanólica de trifluoreto de boro a 10%. A mistura foi aquecida em banho-maria por mais 3 minutos. Após resfriar, foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, contendo 1 mL de hexano e 2 mL de éter etílico; após agitação, adicionou-se água destilada até completar o volume de 50 mL, a mistura foi agitada novamente até a separação de fases, após decantação, a camada orgânica (menos densa) foi transferida para um frasco de 5 mL e o solvente eliminado por evaporação à temperatura ambiente. Procedimentos conforme (KHAN & SCHEINMANN, 1978).

O método A.O.C.S. CE1-62: consiste na análise dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, usando-se um cromatógrafo gás-líquido com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador processador, que produz um cromatograma com picos correspondentes a cada componente de ácido graxo constituído da amostra de óleo. Além de seus respectivos tempos de retenção e percentuais relativos. A identificação é feita por comparação com padrões de ésteres de ácidos graxos. A cromatografia em fase gasosa permite a separação dos componentes da mistura e, posteriormente, a sua quantificação e identificação dos ésteres metílicos saturados e insaturados.

A composição em ácidos graxos dos óleos foi determinada em um cromatógrafo em fase gasosa CG14A SHIMADZU, detector de ionização de chama acoplado a um integrador processador SHIMADZU C-R4A, Chromatopac. Nas seguintes condições: coluna capilar de sílica LM-120 (25 m x 0,32 mm, com espessura do filme de 0,3 µm); temperatura do injetor, 200°C; temperatura do detector, 250°C; gás de arraste,

nitrogênio com vazão de $0,5\text{Kg}/\text{cm}^2$, inicialmente com temperatura de 120°C por 2 minutos em seguida um gradiente $10^\circ\text{C}/\text{min}$. até 180°C por 3 minutos em seguida um gradiente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final de 230°C .

3.7 PROPRIEDADES ADSORVENTES

Os ensaios foram feitos no laboratório de corrosão da Faculdade de Engenharia Química da UFPA, Os óleos de comadre-do-azeite, comadre-do-azeite e para comparação andiroba (*Carapa guianensis* Aubl). Foram analisados como inibidores de corrosão como um revestimento em uma chapa de aço carbono.

Os ensaios visuais dos corpos de prova de aço carbono, na presença e ausência de um óleo vegetal protetor, foram realizados conforme o esquema ilustrativo da Figura 3.10.

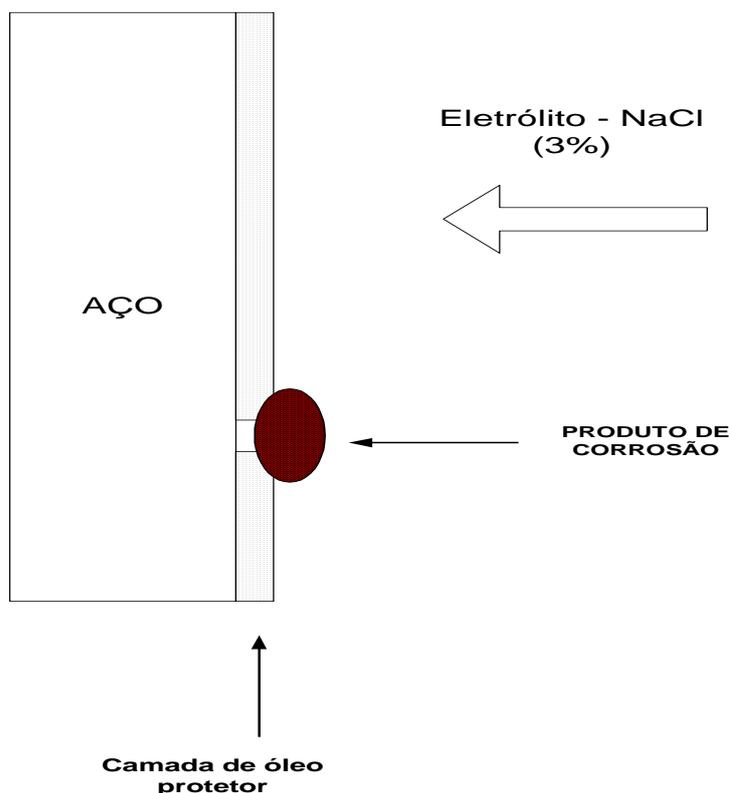


Figura 3.10 Esquema ilustrativo do ensaio de inspeção visual

3.8 CÁLCULOS ESTEQUIOMETRICOS

Para efeito do cálculo estequiométrico da reação de transesterificação é necessário identificar e quantificar todos os ácidos graxos presentes nos triglicerídeos a fim de estabelecer sua massa molecular e, ao invés de se trabalhar com valores exatos, utiliza-se valores médios.

Para se determinar a massa molecular média do óleo, temos duas alternativas. Podemos calcular conforme Lemões et al., (2014), onde os ácidos graxos são considerados como lipídeos simples (triacilglicerol) e a massa molecular individual é então calculada pela expressão.

$$M = 42,078n - 6,048L + 134,042 \quad (3.1)$$

Pela regra das misturas propostas por Kay (1936), a massa molecular média é calculada pelas massas moleculares individuais pela expressão abaixo (onde x: fração molar, z: fração mássica, n: número médio de carbonos nos ácidos graxos, L: número médio de insaturações presentes em cada ácido graxo e M: massa molecular média do triacilglicerídeo).

$$M_{\text{trig.}} = x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3 + \dots = 1 / (z_1/M_1 + z_2/M_2 + z_3/M_3 + \dots) \quad (3.2)$$

O índice de iodo do óleo pode ser calculado através da equação.

$$II = 76152 (x_1L_1/M_1) + (x_2L_2/M_2) + \dots \quad (3.3)$$

A outra alternativa é a partir dos dados de densidade e massa molecular disponíveis na literatura (PERRY & GREEN, 2007) dos ácidos graxos constituintes. utilizar a regra de Kay (1936).

- Cálculo da massa molecular média dos ésteres.

Baseando-se nas estruturas do ácido e éster metílico, utilizamos a Equação 3.4, onde $M_{\text{éster}}$ é a massa molecular média dos ésteres, C é a massa molecular do carbono e H é a massa molecular do hidrogênio.

$$M_{\text{éster}} = M + (C + 2.H) \quad (3.4)$$

- Cálculo da densidade média dos ésteres.

Conforme a Equação 3.5, onde $\rho_{\text{éster}}$ é a densidade média dos ésteres, ρ_i é a densidade tabelada dos ácidos graxos de cada componente.

$$1/\rho_{\text{éster}} = \sum z_i / \rho_i \quad (3.5)$$

- Cálculo da massa molar média do óleo (triglicerídeo).

Baseando-se na estrutura molecular do triglicerídeo, utilizamos a Equação 3.6, onde M_{trig} é a massa molar média dos triglicerídeos dos ácidos graxos correspondentes.

$$M_{\text{trig.}} = 3M + 3C + 2H \quad (3.6)$$

Para 100 mL de óleo, que foi a base de cálculo, podemos calcular a massa de óleo correspondente aos 100 mL através da Equação 3.7 e o n° de moles correspondentes a esta massa pela Equação 3.8.

$$\rho_{\text{óleo}} = m/V \quad (3.7)$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = m/M \quad (3.8)$$

3.9 SÍNTESE DO BIODIESEL

Na etapa reacional foram utilizados o óleo e uma solução de álcool metílico P.A. (QEEL® 99,85%) com o catalisador hidróxido de potássio na proporção relativa á massa de óleo. Antes de início da contagem de tempo, foram colocados no reator o óleo e a solução, o volume de álcool foi de acordo com a razão 6:1, 8:1 ou 10:1.

Na Figura 3.11 encontra-se o fluxograma do processo.

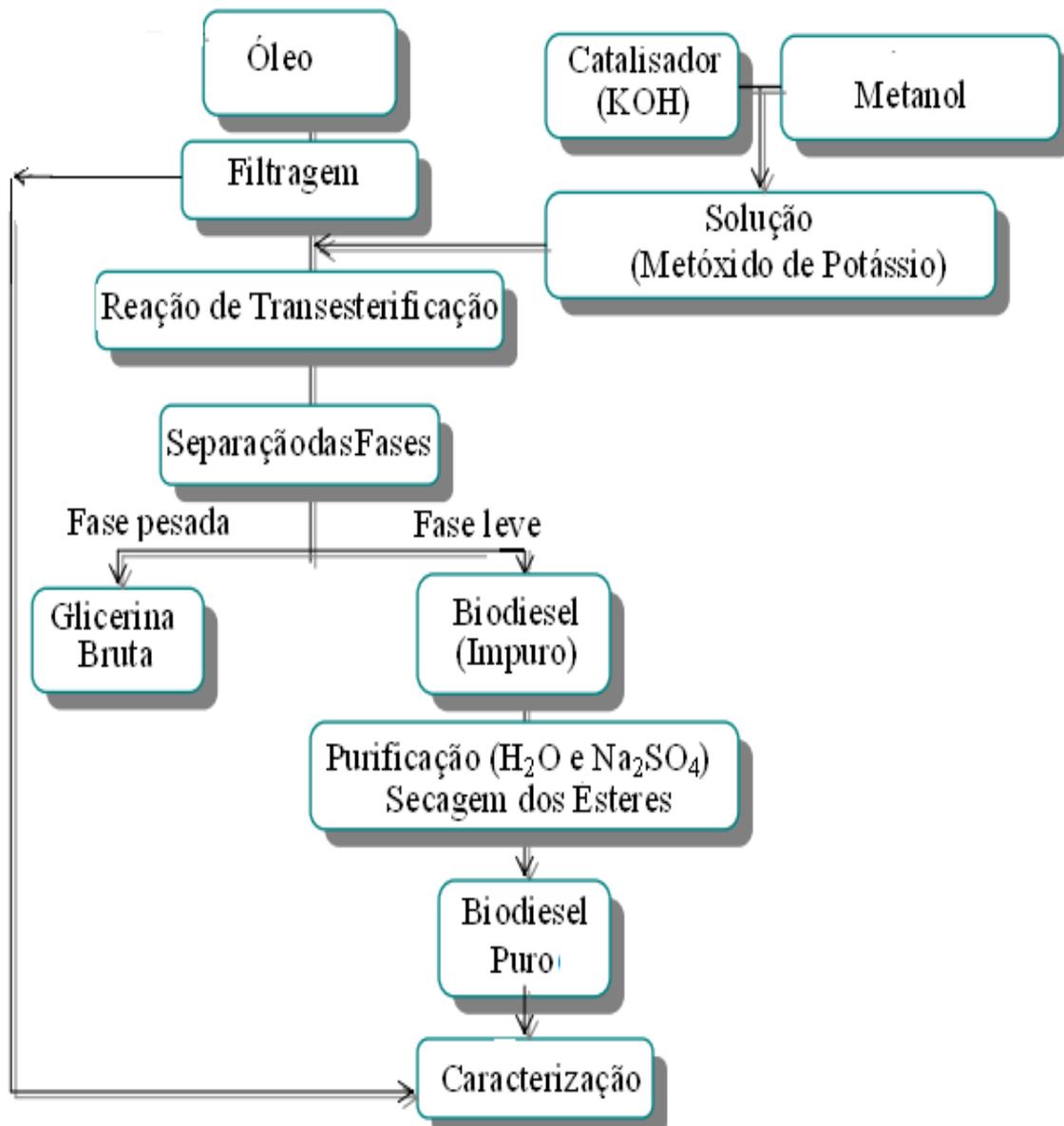


Figura 3.11 Fluxograma do processo de produção do biodiesel (catalisador KOH)

Na transesterificação com a utilização do catalisador zeolítico, o volume de óleo foi de 100 e 200 mL, com concentração óleo/álcool (1:6); temperatura (70, 60, 40 e 30°C); concentração de catalisador (6, 3 e 2% m/m), na Figura 3.11 encontra-se o fluxograma do processo.

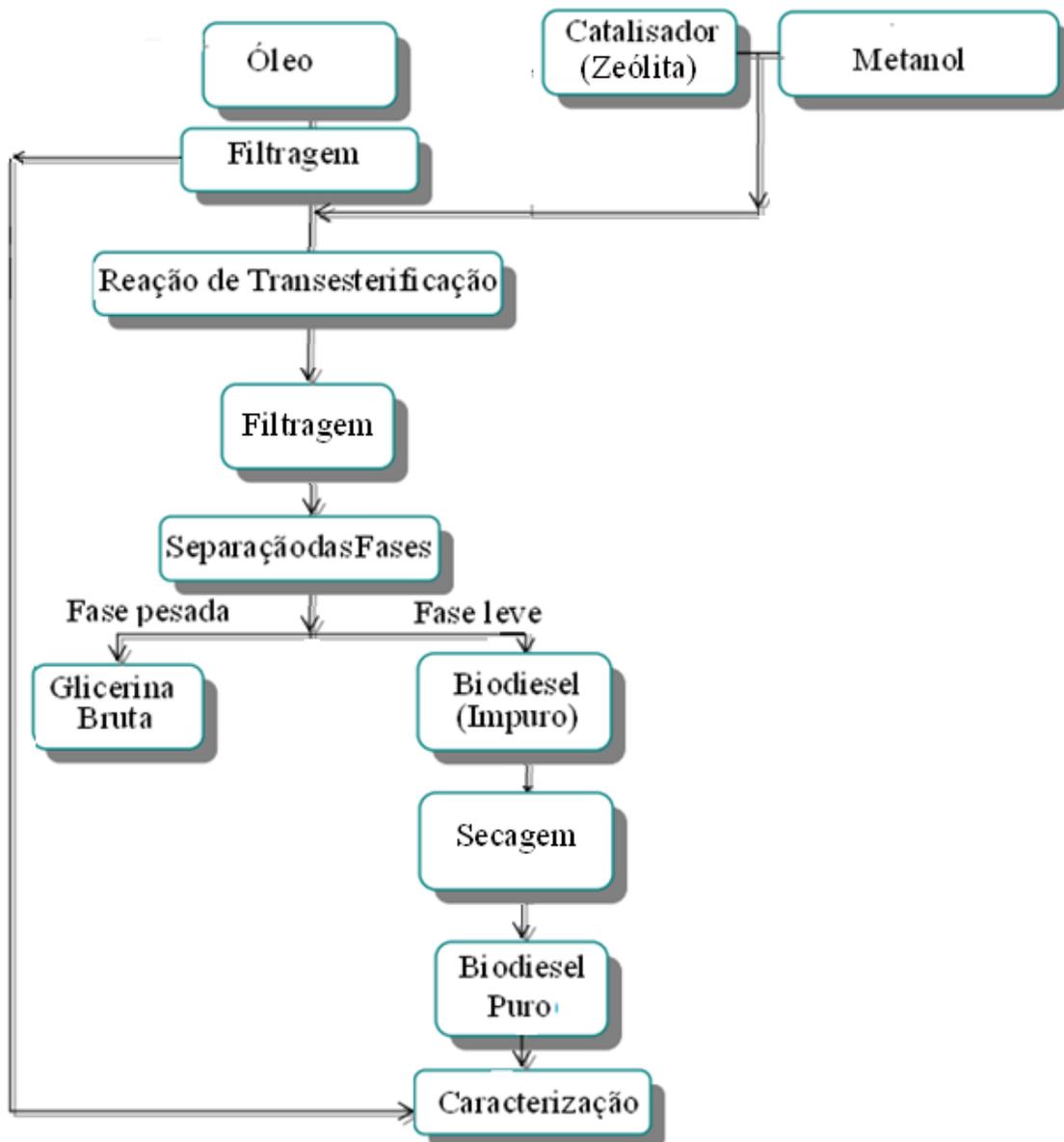


Figura 3.12 Fluxograma do processo de produção do biodiesel (catalisador zeólita)

Dispôs-se de um reator a batelada, Marca Marconi, capacidade de 2000 mL, equipado com um agitador alto torque microprocessado, modelo Q250M₁, marca Quimis[®] e banho ultra termostático, modelo 021462, marca Quimis[®], mostrados na Figura 3.13. Hidróxido de potássio foi utilizado como catalisador; as misturas contendo metanol e catalisador totalmente dissolvidos foram adicionados ao óleo e agitados a 200 rpm por 2 horas.



Figura 3.13 Reator a batelada

Os produtos obtidos após cada ensaio foram deixados em repouso em funil de decantação por 24h, objetivando-se separar os ésteres (fase superior) do glicerol (fase inferior).

Em sequência à retirada da glicerina, a fase mais clara e menos densa foi lavada no próprio funil (Fig. 3.14) com água destilada aquecida até 40°C com objetivo de retirar o excesso de álcool, catalisador e impurezas remanescentes no biodiesel. A lavagem foi feita até que a água residual não apresentasse nenhuma turbidez.



Figura 3.14 Separação e lavagem do biodiesel

O processo de secagem foi feito pela utilização de sulfato de sódio anidro (5% da massa de biodiesel) em erlenmeyer, sob agitação por cerca de 10 minutos em agitador magnético modelo 12M da Fisatrom.

O conteúdo constituído de sulfato de sódio e biodiesel descansou por 24h, posteriormente, passou por filtração simples, usando filtro analítico de 14 µm, pesou-se e aferiu-se o volume final.

3.10 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Para se conhecer as melhores condições reacionais que podem ser utilizadas para a conversão dos óleos em ésteres metílicos, foi utilizado o planejamento de Box – Behnken para os dois processos de síntese. Foi realizado o método de superfície de respostas e análises e interpretações de dados obtidos da variável resposta, conforme as saídas do Statistic® 7.0.

Na Tabela 3.1 estão os valores utilizados para as variáveis de entrada com os seus respectivos níveis para a transesterificação catalisada por KOH.

Tabela 3.1 Variáveis de entrada e respectivos níveis (codificado e real).

Variáveis de entrada	Compadre-do-azeite			Comadre-do-azeite		
	Níveis			Níveis		
	-1	0	+1	-1	0	+1
Concentração (óleo/álcool)	1/10	1/8	1/6	1/10	1/8	1/6
Temperatura (°C)	50	55	60	40	50	60
Concentração de catalisador	1,0	1,5	2,0	1,0	1,5	2,0

3.11 SÍNTESE DA ZEÓLITA

A cinza volante em estudo neste trabalho provém da refinaria de alumina, HYDRO, situada no município de Barcarena, no estado do Pará. É formada a partir da combustão do carvão mineral em fornalhas de leito fluidizado circulante. As cinzas volantes foram coletadas no ciclone instalado na saída da fornalha.

A fornalha de leito fluidizado circulante, é alimentada com combustível sólido e calcário, sendo este último adicionado para capturar o SO₂, são queimados a uma temperatura em torno de 815°C a 900°C a fim de reduzir as emissões de óxido de nitrogênio (NO_x) (SIQUEIRA, 2008). O ciclone instalado na saída da fornalha tem como função coletar as partículas sólidas que são ejetadas para fora do leito, essas partículas ejetadas que possuem dimensão inferior a 0,10mm são caracterizadas como cinza volante e estas foram utilizadas neste trabalho para a produção de material zeolítico.

A produção da zeólita sodalita, teve como referência o procedimento experimental proposto por Henmi (1987). Realizou-se a reação em um reator de vidro com volume de 3000 mL, agitação mecânica, aquecimento em manta e controlador de temperatura.

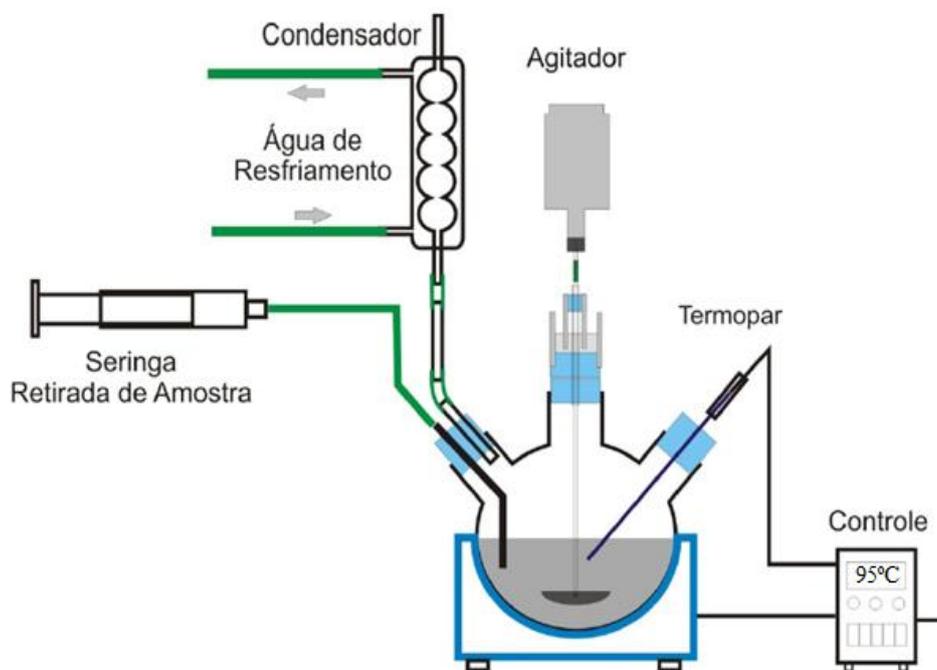


Figura 3.15 Esquema do sistema de síntese dinâmica para obtenção da zeólita sodalita.

Fonte: SANTOS, 2011.

Utilizou-se na síntese 125g de cinza calcinada e 1000 mL de solução de NaOH a 5 mol.L⁻¹ (mantendo a relação de cinza/solução = 0,125 g.mL⁻¹). A reação ocorreu a uma temperatura de 95°C por 2 h. Ao final da síntese, além do produto obtido, também é encontrado no reator uma solução denominada de “Solução Mãe” a qual possui certa quantidade de NaOH que não reagiu durante o processo. Durante a reação retirou-se alíquotas, com auxílio de uma seringa, em intervalos de tempo de 15 min para observar o comportamento de formação da zeólita sodalita

3.12 PADRONIZAÇÃO DOS BIODIESEIS DE COMADRE-DO-AZEITE E COMPADRE-DO-AZEITE

Para a padronização foram adotados os parâmetros técnicos estabelecidos pela Resolução nº42 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A Tabela 3.2 indica quais métodos de análise foram adotados neste trabalho.

Tabela 3.2 Métodos analíticos dos parâmetros para padronização do biodiesel

Análises	Métodos
Aspecto a 25°C	-
Massa Específica a 20°C	NBR 14065
Viscosidade Cinemática a 40°C	ASTM D 445
Águas e Sedimentos, máx.	ASTM D 2709
Ponto de Fulgor, mín.	NBR 14598
Índice de Acidez, máx.	EN 14104
Resíduo de Carbono, máx.	ASTM D 4530
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	ASTM D 130
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	ASTM D 6371
Teor de Éster, mín.	EN 14103
Metanol ou Etanol, máx.	EN 14110
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	EN 14112
Cinzas Sulfatadas, máx.	ASTM D 874

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO.

Para se otimizar o processo de extração do óleo, foram realizadas extrações por prensagem, solvente e mista (prensagem e solvente).

Em todos os processos extrativos a comadre-do-azeite mostrou um rendimento bem superior ao óleo de compadre-do-azeite (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 Rendimento (%) dos processos extrativos dos óleos

Tipo de óleo	Solvente	Prensagem	Mista
Comadre-do-azeite	61,63	56,16	72,30
Compadre-do-azeite	40,42	37,60	53,70

Comparativamente a outras oleaginosas com grande ocorrência na Amazônia como, castanha do Pará (67%), castanha de cutia (74%), castanha de galinha (74%), castanha curupira (66%) e piquiá (72%); dependendo do processo extrativo comadre-do-azeite se equipara a estas oleaginosas que têm alta produtividade em óleo, entretanto, compadre-do-azeite apresenta um rendimento inferior.

Quando comparado com as palmáceas com grande ocorrência na Amazônia, como bacaba (25%), buriti (8 – 31%), dendê (26%), tucumã (18%), mucajá (26%) e patauí (18 – 31%), comadre-do-azeite e compadre-do-azeite, superam estas espécies em rendimento em óleo, entretanto, equiparam-se ao babaçu (65%).

Todos os experimentos das extrações estão disponíveis no Apêndice A.

Quando comparado a diversas oleaginosas, dependendo do processo extrativo, comadre-do-azeite e compadre-do-azeite se equiparam em rendimento a mamona (45 – 55%), amendoim (40 – 50%), gergelim (48 – 55%); porém, superam as outras espécies (Tab. 4.2).

Tabela 4.2 Rendimento em óleo de diversas oleaginosas

Oleaginosas	Rendimento em óleo
Algodão (<i>Gossipium hirsutum</i>)	30 – 40%
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	40 – 50%
Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	15 – 23%
Coco (<i>Cocus nucifera</i>)	50 – 65%
Colza (<i>Brassica campestris</i>)	39 – 45%
Gergelim (<i>Sesamum indicum</i>)	48 – 55%
Linhaça (<i>Linus usitassimum</i>)	35 – 45%
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	45 – 55%
Milho (germe) (<i>Zea mays</i>)	30 – 36%
Palma (dendê) (<i>Alaeis guineensis</i>)	35 – 45%
Soja (<i>Glycine Max</i>)	18 – 21%

Fonte: abiove.org.br.

4.2. VALOR NUTRICIONAL DAS TORTAS

O conteúdo de proteínas de *P. polyadenia* (26,73g/100g) e *O. diandra* (33,02g/100g), obtidos neste trabalho é bem superior a teor de proteínas reportados por Andrade et al. (1999) em espécies oleaginosas com larga ocorrência na Amazônia como a castanha sapucaia (*Lecythis usitata*, 15,1 g/100g), castanha churu (*Allotoma lineata*, 10,0g/100g) e castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*, 13,6g/100g). E castanha de macaco (*Couropita guianensis*, 26,6g/100g) (DA SILVA, 2011).

No entanto o conteúdo de lipídios de *P. polyadenia* (16,66g/100g) é inferior ao da castanha sapucaia (35,0g/100g), castanha churu (40,0g/100g) e castanha do Pará

(66,8g/100g) (ANDRADE et al., 1999) e castanha de macaco (33,7g/100g) (DA SILVA, 2011).

O teor de proteína das tortas de comadre-do-azeite e compadre-do-azeite apresentou valores elevados. Comparativamente a teores de proteína de tortas de algumas amêndoas, análises realizadas no Lab de Eng. Química, comadre-do-azeite e compadre-do-azeite, apresentam em suas composições um percentual bem superior (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 Análises de umidade, R.M.F., lipídios e proteínas.

Amostras	% U.	% R.M.F.	% Lip	% Prot	% Carb	V.C (Kcal/100g)
Comadre-do-azeite	4,51	4,60	37,84	33,02	20,03	552,76
Compadre-do-azeite	9,37	4,98	16,66	26,73	42,26	425,90
Coco	5,64	3,88	13,90	21,59	54,99	431,42
Castanha de caju	1,86	2,71	44,79	18,08	32,56	605,67
Castanha do Pará	-	-	-	18,19	-	-
Inajá	-	-	-	8,00	-	-
Tucumã	-	-	-	7,90	-	-

Já *O. diandra* (37,84g/100g) o conteúdo de lipídios é superior à castanha de macaco (33,7g/100g) (DA SILVA, 2011), castanha sapucaia (35,0g/100g) e inferior a castanha churu (40,0g/100g) e castanha do Pará (66,8g/100g) (ANDRADE et al., 1999).

Quando comparado com outras oleaginosas, a amêndoa de *P. polyadenia* (26,73g/100g) e *O. diandra* (33,02g/100g) indicam um percentual de proteínas superiores a sementes de amendoim (21,4g/100g), castanha de caju (18,81g/100g) (FREITAS; NAVES, 2010), porém, inferiores a soja (35,8g/100g) (BARCELOS et al., 2002), girassol (27,3g/100g), algodão (32,3g/100g) (KHALIL et al., 1985).

O teor de lipídios observado de *O. diandra* (37,84g/100g) foi superior ao da soja (14,2 – 25,5g/100g) (DESHPANDE, DAMODARAN, 1990); semente de algodão (18 – 20g/100g) (MORETTO; FETT, 1998), porém, inferior ao da semente de girassol (45,7 – 53,2g/100g) (RAYMOND et al., 1991); amendoim (48,5g/100g) (NG et al., 2008);

canola (43,2 – 44,7g/100g) (LAJOLO et al., 1991); castanha de caju (42,06g/100g) (FREITAS; NAVES, 2010). Já o de *P. polyadenia* (16,66g/100g) foi inferior a todas elas.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Na Tabela 4.4 apresentam dados físico-químicos do óleo de *Plukenetia polyadenia* e *Omphalea diandra*.

Tabela 4.4. Dados da caracterização físico-química dos óleos

Descrição	Óleo de <i>P. polyadenia</i>	Óleo de <i>O. diandra</i>	Norma
% de óleo	53,83	72,30	-
Índice de acidez	34,43 mg de KOH/g	-	-
Índice de iodo	182,30 gI ₂ /100g	115,75 gI ₂ /100g	-
Índice de refração	1,473 (26°C)	1,470 (26°C)	AOCS Ca 7.25
Viscosidade	28,77 cSt (40°C)	38,14 cSt (40°C)	ABNT/IBP-MB293
Densidade	0,9186 g/cm ³ (26°C)	0,9139 g/cm ³ (26°C)	AOCS já 11-48

Os valores obtidos de índice de refração do óleo de *P. polyadenia* obtido neste trabalho estão de acordo aos reportados por Ribeiro, (2005) e Pesce, (2009).

A refração dos óleos serve para medir as refringências de uma gordura, ou seja, de acordo com sua natureza desviam com maior ou menor intensidade os raios luminosos que o atravessam; portanto, quanto maior o índice, maior será a cadeia hidrocarbonada e, maior o grau de insaturação do óleo em análise (MORETTO & FETT, 1998).

Os valores observados para as diferentes viscosidades dos óleos de *P. polyadenia* (28,77 cSt) e *O. diandra* (38,14 cSt), são justificados pelas diferentes forças de atração entre as moléculas em cada um dos óleos, fator que está intimamente relacionado à composição.

Conforme Hui, (2006) os ácidos graxos insaturados aparecem naturalmente na configuração cis, o que dificulta o alinhamento destas moléculas, resultando em

interações intermoleculares mais fracas e, conseqüentemente, menores viscosidades cinemática. Por conseguinte, os óleos vegetais que apresentam maiores percentuais de poliinsaturações, tendem a mostrar menores valores para viscosidade.

Quanto mais fortes forem as interações intermoleculares, maior será o tempo de escoamento e a densidade do líquido. A força das interações aumenta com o aumento da cadeia carbônica e, diminui quanto maior for o grau de insaturação das moléculas que compõe o material. Os valores obtidos de densidade estão de acordo aos reportados por Ribeiro, (2005) e Pesce, (2009).

Pequenas variações nas propriedades físico-químicas de um óleo podem estar relacionadas a fatores como, o clima, o solo, a tecnologia de extração e o estágio de maturação da matéria-prima (APARÍCIO; LUNA, 2002).

4.3.1 Teor de ácidos graxos

Para determinação, se fez a esterificação de triglicerídeos e ácidos graxos livres, a fim de aumentar a volatilidade dessas substâncias. É aplicável á todo óleo, gordura ou ácido graxo livre de origem animal ou vegetal e, também a ésteres não metílicos de ácidos graxos.

A Tabela 4.5 apresenta o tempo de retenção de padrões de ácidos graxos metilados MERCK, por cromatografia em fase gasosa nas condições experimentais.

Tabela 4.5 Padrões de ácidos graxos metilados

Padrão (Nome comum)	Tempo de retenção
12:0 (láurico)	5,39
14:0 (mirístico)	7,80
15:0 (padrão interno)	8,83
16:0 (palmítico)	10,47
18:0 (esteárico)	13,92
18:1 (oleico)	14,24
18:2 (linoleico)	15,15
18:3 (linolênico)	16,34
20:0 (araquídico)	17,62
22:0 (beênico)	21,34

No cromatograma do óleo de compadre-do-azeite (Figura 4.1) é possível constatar a separação de todos os ácidos graxos em forma de picos, apresentando na sua composição os ácidos, palmítico, palmitoléico, margárico, esteárico, oleico, linoléico, linolênico e araquídico.

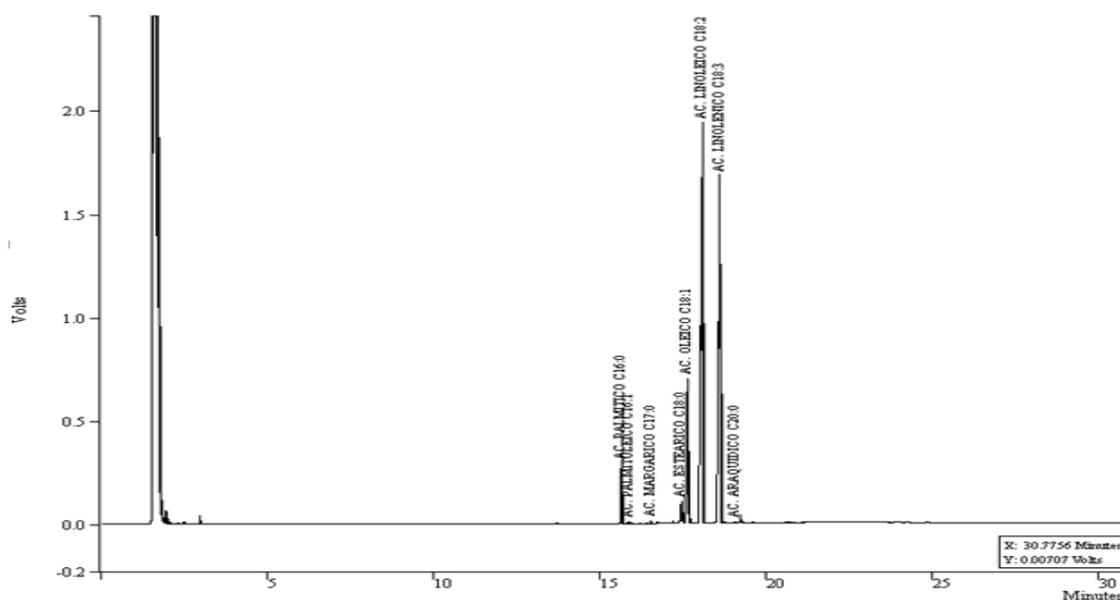


Figura 4.1 Cromatograma do óleo esterificado de compadre-do-azeite

A composição em ácidos graxos do óleo de compadre-do-azeite, os tempos de retenção (TR) e sua composição percentual encontra-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Dados do cromatograma do óleo de compadre-do-azeite

Ácidos Graxos	Nº de Carbonos	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Hexadecanóico	C 16:0	15,623	2,9539
Heptadecanóico	C 17:0	16,510	0,1148
Octadecanóico	C 18:0	17,434	2,0648
Eicosanóico	C 20:0	19,041	0,0701
9-Hexadecanóico	C 16:1 (9)	15,843	0,0672
9-Hexadecenóico	C 18:1 (9)	17,609	12,9873
9,12-Octadecadienóico	C 18:2 (9,12)	18,066	47,3985
9,12,15-Octadecatrienóico	C 18:3 (9,12,15)	18,584	33,8949
		Total	99,5515

O óleo de comadre-do-azeite apresenta em sua composição: ácido palmítico (2,95%); esteárico (2,06%); oleico (12,98%); linoleico (47,39 %) e linolênico (33,89%), apresentando em torno de 94% de ácidos graxos insaturados, basicamente óleos essenciais (linoleico e linolênico) com 81,2%.

No estudo de Albuquerque, (2014), verificou-se o valor nutricional e o efeito antinociceptivo em ratos wistar adultos o impacto da administração crônica via oral do óleo *P. polyadenia* sobre o peso corporal, a ingestão de ração e o perfil lipídico; verificou o efeito toxicológico crônico do óleo sobre a histologia do coração, pulmão, estômago, fígado, pâncreas, rins e intestino: concluiu que o óleo tem atividade analgésica e, a administração crônica não causou alteração histológica do tipo edema, morte celular ou inflamação.

No cromatograma do óleo de comadre-do-azeite (Figura 4.2) constata-se a presença de todos os ácidos graxos em forma de picos, apresentando-se em sua constituição os ácidos, mirístico, palmítico, palmitoleico, margárico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico.

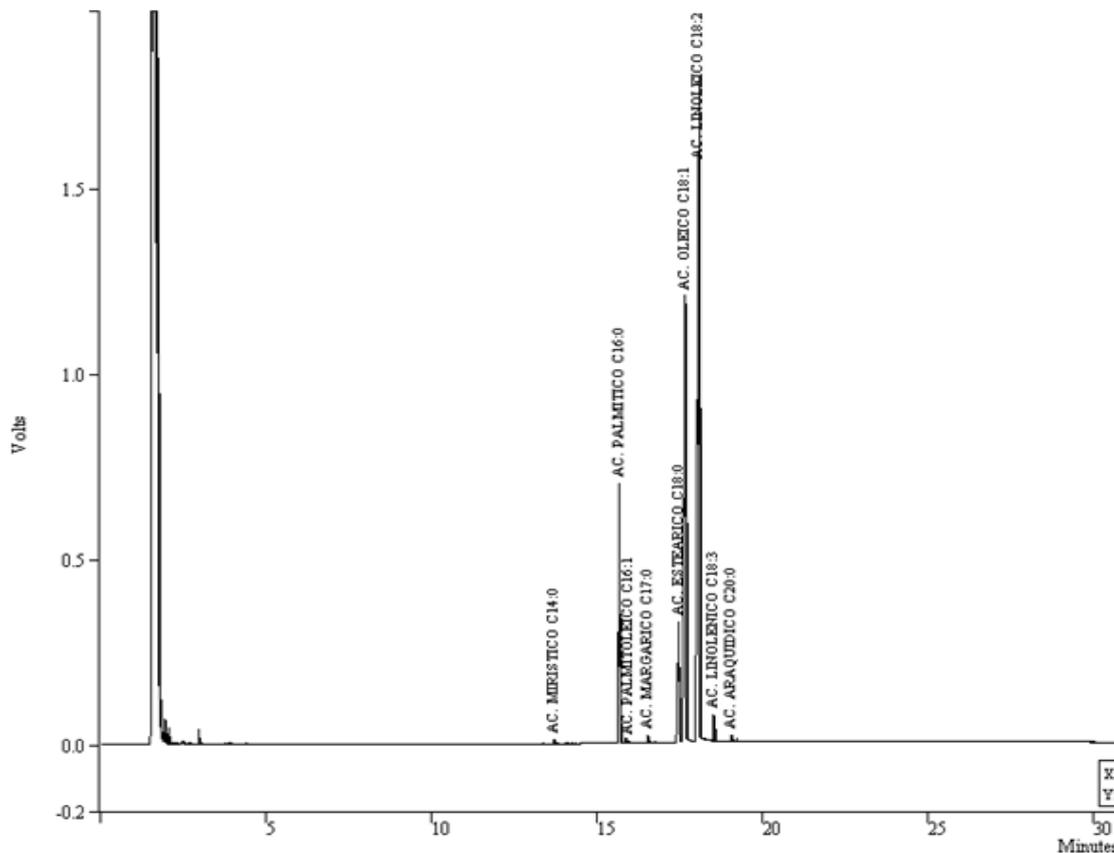


Figura 4. 2 Cromatograma do óleo esterificado de comadre-do-azeite.

A composição em ácidos graxos do óleo de comadre-do-azeite, os tempos de retenção (TR) e sua composição percentual, encontra-se na Tabela 4.7. O óleo apresentou em sua composição os ácidos: mirístico (0,12%), palmítico (12,24%); esteárico (8,26%); oleico (30,10%), linoleico (47,62%), araquídico (0,21%), margárico (0,28%) e linolênico (0,81%), apresentando em torno de 78% de ácidos insaturados.

Tabela 4.7. Dados do cromatograma do óleo de comadre-do-azeite

Ácidos Graxos	Nº de Carbonos	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%)
Tetradecanóico	C 14:0	13,676	0,1247
Hexadecanóico	C 16:0	15,653	12,2443
Heptadecanóico	C 17:0	16,512	0,2889
Octadecanóico	C 18:0	17,453	8,2675
Eicosanóico	C 20:0	19,037	0,2169
9-Hexadecanóico	C 16:1 (9)	15,935	0,0584
Octadecenóico	C 18:1 (9)	17,642	30,1089
9,12-Octadecadienóico	C 18:2 (9,12)	18,058	47,6266
9,12,15-Octadecatrienóico	C 18:3 (9,12,15)	18,496	0,8170
		Total	99,7532

A composição do óleo de comadre-do-azeite é comparada á palmáceas com ocorrência na Amazônia que apresentam em sua composição mirístico e palmítico, já comadre-do-azeite é comparável a alguns óleos comestíveis de grande valor nutricional que se destacam por apresentarem ácidos graxos essenciais, tipos ômega 3 e ômega 6.

Schmidt (2000) e Simopoulos et al. (1999) consideram ideal a razão n-6/n-3 de 1 a 2. Razão menor que 1 não é recomendada, por inibirem a transformação do ácido linoleico em ácidos graxos poli-insaturados de cadeia longa. Simopoulos et al. (1999), destacam ainda uma recomendação na importância de reduzir os AGPI n-6 na dieta de adultos e recém nascido visando a saúde, funcionamento mental e cardiovascular adequados. Portanto acrescentando na dieta AGPI n-3 e diminuindo certos óleos

vegetais com alto conteúdo de LA, pode se obter uma melhora na proporção n-6/n-3 (HARRIS, 1999).

O óleo de compadre-do-azeite apresenta um teor de ácidos graxos insaturados (Tab. 4.8) superiores aos óleos comestíveis e um teor de ácido linoleico (n-6) superior ao ácido linolênico (n-3), característica benéfica para o metabolismo humano (MARTIN et al., 2006).

Tabela 4.8 Composição de ácidos graxos (% em massa) de alguns óleos vegetais

Ácido Graxo	Óleos vegetais							
	<i>Compadre do azeite</i>	<i>Comadre do azeite</i>	Oliva*	Milho*	Girassol*	Soja*	Algodão*	Amendoim*
14:0	-	0,12	-	-	0,08	0,20	0,80	-
16:0	2,95	12,24	14,23	14,03	8,36	11,35	20,13	11,42
17:0	0,11	0,29	-	-	-	-	-	-
18:0	2,06	8,27	3,41	3,33	5,03	4,15	3,10	2,82
20:0	0,07	0,21	0,58	1,00	0,43	0,15	0,20	2,33
22:0	-	-	-	-	-	-	-	2,08
Total								
Sat.	5,19	21,13	18,26	18,36	13,90	15,85	24,23	18,65
14:1	-	-	-	-	0,04	-	-	-
16:1	0,06	0,06	2,52	0,20	0,05	0,05	1,43	-
18:1	12,98	30,11	71,10	35,08	27,65	25,30	22,86	41,69
18:2	47,39	47,63	6,76	44,40	56,30	50,16	50,16	38,46
18:3	33,89	0,82	1,36	1,96	2,06	1,32	1,32	1,17
Total								
Ins.	94,12	78,62	81,74	81,86	86,10	84,15	75,77	81,32

* (FONSECA e GUTIERREZ, 1974).

4.3.2 Propriedades secativas

Pela Equação de Van Den Berg (IS), o óleo de compadre-do-azeite se enquadra como um óleo secativo, pois seu (IS = 115,17) é maior que 70; e o óleo de comadre-do-azeite (IS = 49,27) é um óleo não secante.

Foi realizado teste do ensaio visual para se constatar se o óleo possui a propriedade secativa; no momento inicial do experimento a chapa de aço carbono recebe uma camada de óleo em sua superfície, aguardando por um período de 24 horas, para que o oxigênio do ar reaja, polimerizando o óleo, formando uma película na chapa (Figura 4.3), posteriormente, é mergulhada na solução.



Figura 4.3 Corpo de prova de aço carbono em meio de NaCL (3% - 25°C) no instante inicial da imersão

Na Figura 4.4 os corpos de prova de aço carbono mergulhados na solução, após 72 horas.

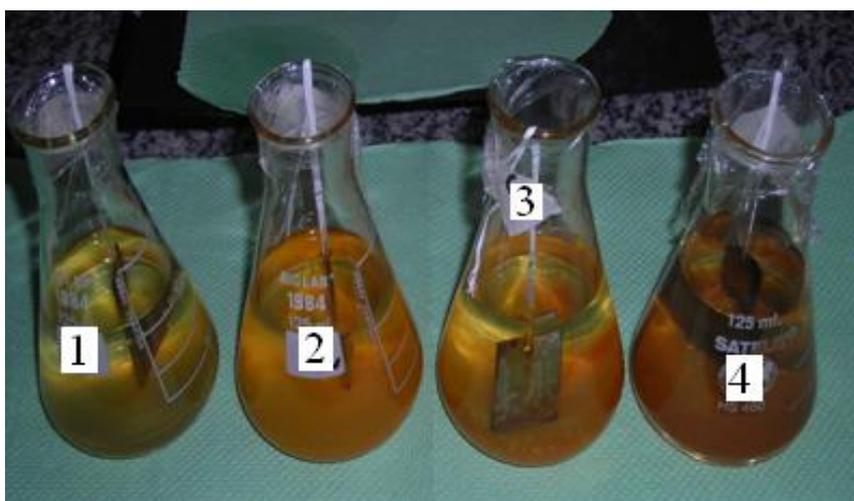


Figura 4.4 Corpos de prova de aço carbono em meio de NaCl (3% - 25°C), após 72 horas de imersão; 1) Óleo de comadre-de-azeite 2) Óleo de comadre-de-azeite 3) Óleo de andiroba 4) Ausência de óleo na superfície metálica da imersão.

O ensaio visual mostrou inicialmente que ocorre uma proteção diferenciada entre os óleos investigados. A superfície do corpo de prova com o óleo de comadre-do-azeite mostrou um pequeno desenvolvimento do produto de corrosão, quando comparado com a superfície relativa aos óleos de comadre-do-azeite e andiroba. Esse fato indica que o primeiro possui características protetoras do ponto de vista de corrosão (Figura 4.5)



Figura 4.5 Corpos de prova de aço carbono após 72 horas de imersão; 1) Óleo de comadre-do-azeite; 2) Óleo de comadre-do-azeite; 3) Óleo de andiroba; 4) Branco

4.4 DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA REACIONAL

4.4.1 Óleo de comadre-do-azeite

Na Tab. 4.9 encontram-se os valores obtidos da literatura de densidade e massa molecular dos ácidos graxos com os percentuais encontrados da Figura B.1 (Apêndice B) dos ésteres metílicos do óleo de comadre-do-azeite.

Tabela 4.9 Dados de densidade, massa molecular e composição.

Comadre-do-azeite				
Ácido graxo	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Composição (%)
Palmítico (16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	0,853	3,16
Estearico (18:0)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	0,847	2,10
Oléico (18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	0,895	13,83
Linoléico (18:2)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,44	0,900	46,48
Linolênico (18:3)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,43	0,924	34,41

Na Tab. 4.10 encontram-se os valores calculados pelas respectivas Equações e os obtidos na literatura de massa molecular e densidade para utilizarmos no cálculo estequiométrico.

Tabela 4.10 valores de massa molecular e densidade do óleo, metanol, éster e glicerol.

	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Compadre-do-azeite	876,72 (Eq. 4.5)	0,9186 (Tab. 4.6)
Metanol	32,04 (Perry & Green, 2007)	0,7900 (Perry & Green, 2007)
Éster metílico	293,58 (Eq. 4.3)	0,9049 (Eq.4.4)
Glicerol	92,00 (Perry & Green, 2007)	1,2600 (Perry & Green, 2007)

Pela estequiometria da reação de transesterificação, em n^o de moles, temos a Tab. 4.11.

Tabela 4.11 Estequiometria – n^o de moles - compadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	0,1048	0,3144		
Reage	0,1048	0,3144		
Produz			0,3144	0,1048
Final			0,3144	0,1048

-Em massa (g), temos a Tab. 4.12.

Tabela 4.12 Estequiometria - massa - compadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	91,88	10,07		
Reage	91,88	10,07		
Produz			92,30	9,64
Final			92,30	9,64

E os cálculos em volume (mL), temos a Tab. 4.13.

Tabela 4.13 Estequiometria – volume - comadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	100,00	12,74		
Reage	100,00	12,74		
Produz			102,00	7,65
Final			102,00	7,65

Todos os valores obtidos neste tópico estão demonstrados no Apêndice B.

4.4.2 Óleo de comadre-do-azeite

Na Tab. 4.14 encontram-se os valores obtidos na literatura da densidade e massa molecular dos ácidos graxos com os percentuais encontrados na Figura C.1 (Apêndice C) dos ésteres metílicos do óleo de comadre-do-azeite.

Tabela 4.14 Dados de densidade, massa molecular e composição.

Comadre-do-azeite				
Ácido graxo	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	composição (%)
Palmítico (16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	0,853	10,48
Oléico (18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	0,895	44,24
Linoléico (18:2)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,44	0,900	44,53
Linolênico (18:3)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,43	0,924	0,72

Na Tab. 4.15 encontram-se os valores calculados pelas respectivas Equações e os obtidos na literatura de massa molecular e densidade para utilizarmos no cálculo estequiométrico.

Tabela 4.15 valores de massa molecular e densidade do óleo, metanol, éster e glicerol.

	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Comadre-de-azeite	874,62 (Eq. 4.5)	0,9139 (Tab. 4.6)
Metanol	32,04 (Perry & Green, 2007)	0,7900 (Perry & Green, 2007)
Éster Metílico	292,88 (Eq.4.3)	0,8929(Eq. 4.4)
Glicerol	92,00 (Perry & Green, 2007)	1,260 (Perry & Green, 2007)

Pela estequiometria da reação de transesterificação, em n^o de moles, temos a Tab. 4 16.

Tabela 4.16 Estequiometria – n^o de moles - comadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	0,1044	0,3132		
Reage	0,1044	0,3132		
Produz			0,3132	0,1044
Final			0,3132	0,1044

Todos os valores obtidos neste tópico estão demonstrados em Apêndice C.

4.5 SÍNTESE DOS BIODIESEIS.

Na transesterificação quando os reagentes estão em proporção estequiométrica, uma molécula de éster reage com três de álcool, mas, geralmente se coloca um excesso de álcool para assegurar um bom rendimento em produto final. Em processos industriais uma razão molar de 6:1 fornece rendimentos de até 98% em massa (DE FILLIPIS et al., 1995).

Na Fig. 4.6 apresenta-se o produto reacional de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite, após cada corrida. Aguardando para separação, lavagem e secagem.

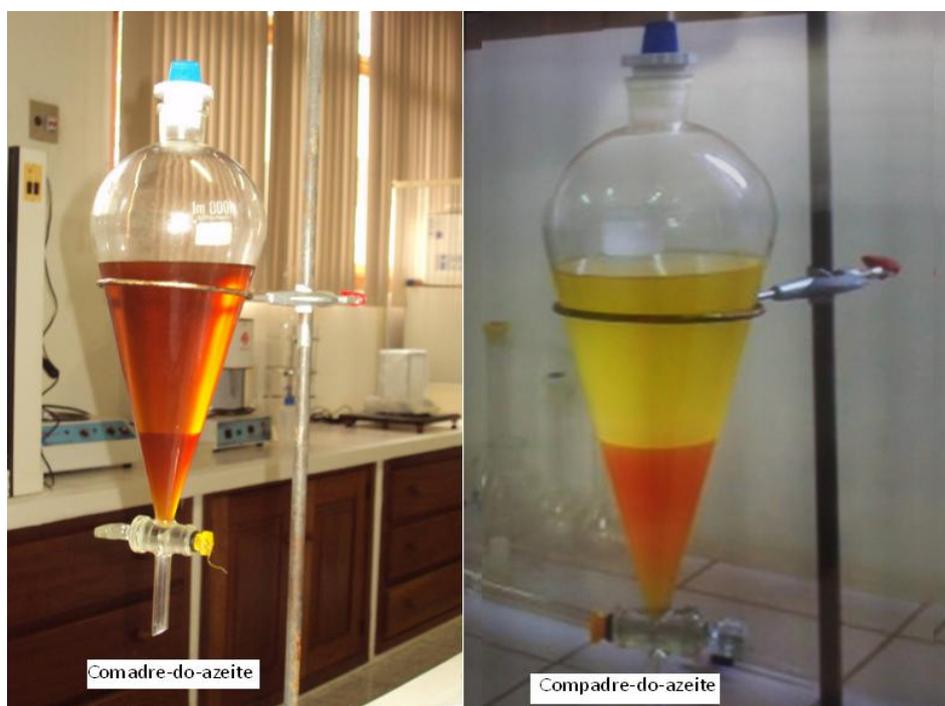


Figura 4.6 funil de decantação com produtos reacionais

Considerando que o biodiesel obtido após a lavagem e secagem é constituído de 100% de ésteres alquílicos, então a massa de cada biodiesel corresponde à massa de ésteres metílicos formados (Fig. 4.7).

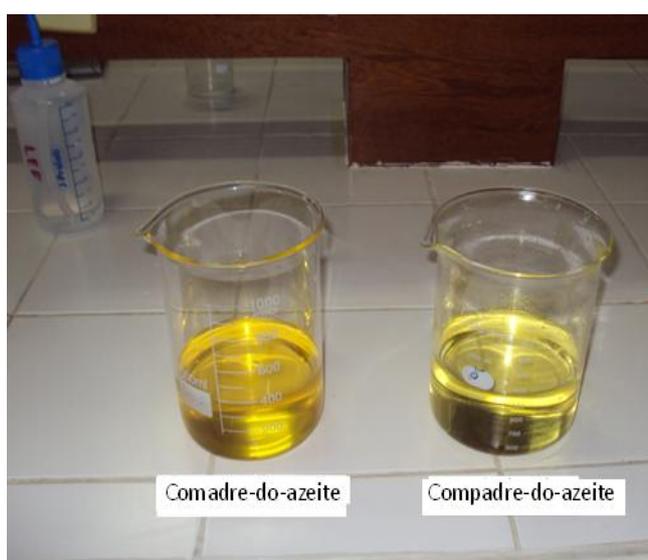


Figura 4.7 Amostras de biodiesel de comadre-de-azeite e compadre-de-azeite

4.6 MODELO FATORIAL DE BOX-BEHNKEN.

Conforme Gomes et al. (2010) o planejamento fatorial constitui uma ferramenta estatística para realização de estudos, sobre determinado fenômeno, que possuem muitas variáveis, de maneira organizada e com objetivos bem planejados, reduzindo experimentos a um número mínimo necessário. É usado para estudar como certos fatores influenciam uma determinada resposta, sendo de importância prática.

O planejamento fatorial possibilita também a constatação de quais variáveis são de maior importância para determinados resultados do processo, sua influência individual e as interações que todas as variáveis possuem entre si, concernente à resposta global do fenômeno. Quando rigorosamente aplicado, o método gera a possibilidade de avaliar os erros experimentais e de regressão, além da modelagem matemática empírica dos resultados em função das variáveis escolhidas, caracterizando assim o fenômeno (BOX et al., 1978).

Os processos de síntese dos ésteres metílicos (biodiesel) da *Plukenetia polyadenia* (compadre-do-azeite) e *Onphalea diandra* (comadre-do-azeite), usando KOH como catalisador, foram otimizados pela aplicação de um modelo fatorial com apresentação de superfície de resposta, baseando-se na estequiometria reacional.

As variáveis, concentração (óleo/álcool), temperatura e concentração do catalisador e os respectivos níveis utilizados no processo de transesterificação do óleo de compadre-do-azeite encontram-se na Tab. 4.17.

Tabela 4.17 Variáveis de entrada e respectivos níveis (codificados e reais) – Compadre-do-azeite.

Variáveis de entrada (notação, unidade)	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração (óleo/álcool) – (C, $V_{\text{óleo}}/V_{\text{álcool}}$)	1/10	1/8	1/6
Temperatura de reação – (T, °C)	50	55	60
Concentração do catalisador – (X, $m_{\text{cat.}}/m_{\text{óleo\%}}$)	1,0	1,5	2,0

As corridas experimentais foram realizadas de acordo com a matriz de planejamento, na qual constam as variáveis operacionais de entrada codificadas, de acordo com o planejamento de Box – Behnken (1960), as ordens das corridas estão na

forma padronizada, porém a sequência de execução foi realizada aleatoriamente. Segundo Barros Neto et al, (1995) os experimentos devem ser realizados de forma aleatória, para assegurar a confiabilidade dos resultados evitando erros tendenciosos que possam estar associados a determinadas combinações de níveis (Tab. 4.18). A massa de catalisador foi baseada nas massas iniciais de óleo de suas respectivas corridas.

Os rendimentos foram calculados conforme Equação 4.1.

$$R = (m_{\text{biodiesel}}/m_{\text{óleo}})100\% \quad (4.1)$$

Tabela 4.18 Matriz de Box – Behnken (1960) – Compadre-do-azeite.

Ordem de entrada(exec.)(m _{óleo})	Variáveis codificadas			(m _{biodiesel})R%
	C (X ₁)	T (X ₂)	X (X ₃)	
01 (7) (89,02g)	-1	-1	0	(58,57g) 65,79
02 (10) (89,91g)	1	-1	0	(71,38g) 79,39
03 (2) (89,75g)	-1	1	0	(68,37g) 76,17
04 (13) (89,98g)	1	1	0	(72,10g) 80,10
05 (11) (90,90g)	-1	0	-1	(79,32g) 87,26
06 (5) (90,00g)	1	0	-1	(77,30g) 85,88
07 (8) (90,95g)	-1	0	1	(58,84g) 64,69
08 (1) (91,86g)	1	0	1	(60,75g) 66,13
09 (6) (90,08g)	0	-1	-1	(74,81g) 83,04
10 (12) (90,77g)	0	1	-1	(81,44g) 89,72
11 (3) (90,70g)	0	-1	1	(60,11g) 66,27
12 (4) (89,85g)	0	1	1	(56,58g) 62,97
13 (14) (90,02g)	0	0	0	(71,39g) 79,30
14 (15) (89,24g)	0	0	0	(72,03g) 80,71
15 (9) (89,45g)	0	0	0	(72,75g) 81,33

Exec: ordem de execução; **m_{óleo}:** massa de óleo; **C:** concentração(óleo/álcool); **T:** temperatura; **X:** concentração (catalisador); **m_{biodiesel}:** massa de biodiesel; **R%:** rendimento

Na Tabela 4.18 verifica-se que dentro do domínio experimental selecionado, o rendimento em biodiesel variou de 62,97 a 89,72%.

4.7 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE COMPADRE-DO-AZEITE.

Para otimizar o processo de obtenção de biodiesel de compadre-do-azeite, foi realizado o método de superfície de respostas, considerando o nível de significância $\alpha = 0,05$ (confiança = 95%).

Na Tabela 4.19 é apresentada a análise de variância (ANOVA), que consiste de uma análise do efeito das variáveis de entrada sobre a resposta Rendimento. Na ANOVA a “estatística p” indica a probabilidade que cada variável possui de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável de resposta, ou seja, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula, ou estatisticamente não significativas. Apesar de X_1 (concentração, óleo/álcool) e X_3 (concentração de catalisador) serem significativas, porém a interação de ambas as variáveis X_1X_3 mostrou-se não significativa. Verifica-se que X_1X_3 , X_1^2 e X_3^2 estão dentro da região de hipótese nula para a confiança de 95% ($p < 0,05$), portanto, não são significativas na resposta rendimento.

Tabela 4.19 ANOVA para a variável de resposta Rendimento- (Compadre – do – azeite).

Efeitos	SQ	GL	Qm	F	p
X_1	38,676	1	38,6760	35,7372	0,026860 **
X_1^2	19,483	1	19,4828	18,0024	0,051310 ***
X_2	26,173	1	26,1726	24,1839	0,038950 **
X_2^2	28,681	1	28,6812	26,5019	0,035723 **
X_3	921,063	1	921,0632	851,0764	0,001173 *
X_3^2	17,220	1	17,2202	15,9117	0,057481***
$X_1 X_2$	23,377	1	23,3772	21,6009	0,043309**
$X_1 X_3$	1,988	1	1,9881	1,8370	0,308072
$X_2 X_3$	24,900	1	24,9001	23,0081	0,040820**
Falta de Ajuste	45,761	3	15,2535	14,0945	0,066975
Erro Puro	2,164	2	1,0822		
Total SQ	1140,943	14			

* significativa á 1%; ** significativa á 5%; *** significativa á 10%;

Na Tabela 4.20 dos efeitos estimados das variáveis de entrada, verificam-se os coeficientes, onde podemos apresentar o modelo polinomial de segundo grau completo que expressa a influência dos fatores para a resposta Rendimento.

Tabela 4.20 Efeitos Estimados - para a variável de resposta Rendimento- (Compadre – do – azeite).

Fatores	Efeitos	Erro padrão (Efeitos)	Coefficientes	Erro padrão (coeficientes)
Média	75,6175	0,300310	75,6175	0,300310
X ₁	4,3975	0,735606	2,1987	0,367803
X ₁ ²	2,2971	0,541392	1,1485	0,270696
X ₂	3,6175	0,735606	1,8087	0,367803
X ₂ ²	2,7871	0,541392	1,3935	0,270696
X ₃	-21,4600	0,735606	-10,7300	0,367803
X ₃ ²	2,1596	0,541392	1,0798	0,270696
X ₁ X ₂	-4,8350	1,040304	-2,4175	0,520152
X ₁ X ₃	1,4100	1,040304	0,7050	0,520152
X ₂ X ₃	-4,9900	1,040304	-2,4950	0,520152

Com o modelo polinomial completo (Eq. 4.2), podemos construir a superfície de respostas e as curvas de contorno.

$$R = 75,61 + 2,19X_1 + 1,14X_1^2 + 1,80X_2 + 1,39X_2^2 - 10,73X_3 + 1,07X_3^2 - 2,41 X_1 X_2 + 0,70 X_1 X_3 - 2,49 X_2 X_3 \quad (4.2)$$

Uma alternativa interessante seria simplificar o modelo, que consiste em excluir os parâmetros com pequena ou nenhuma influência sobre o resultado do ajuste final.

Observamos que, o modelo reduzido (exclusão dos efeitos não significativos), o coeficiente de determinação cai muito, passando de $R^2 = 0,9580$ (modelo completo) para $R^2 = 0,8823$ (modelo reduzido), ou seja, a retirada das combinações mesmo que estatisticamente insignificantes, provoca uma diminuição no valor da porcentagem de variação (R^2), comprometendo o ajuste ao modelo. Podemos concluir que o modelo proposto (completo) é capaz de reproduzir 95,80% das variabilidades experimentais.

Conforme Rodrigues e Lemma, (2009) há na literatura especializada, certa divergência de opiniões sobre o fato de retirarmos ou não do modelo os parâmetros inerentes a uma interação não significativa, queremos crer que, cada caso deve ser estudado isoladamente. Caso seu p-valor esteja pouco abaixo do nível de significância estabelecido a priori, isto poderá mascarar a significância de efeitos de fatores que podem ser importantes no contexto do experimento. Diversas outras situações podem ser caracterizadas e apenas o pesquisador poderá decidir sobre a ação mais lúcida e eficiente em cada caso.

O Diagrama de Pareto (Fig. 4.8), que fornece as alturas das barras que são dispostas de modo decrescente os efeitos. A reta vertical fornece o valor a partir do qual os efeitos são significativos, notamos que X_1^2 , X_3^2 e a interação X_1X_3 não tem influência na resposta, como anteriormente mencionado, já que são os únicos que aparecem à esquerda da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula.

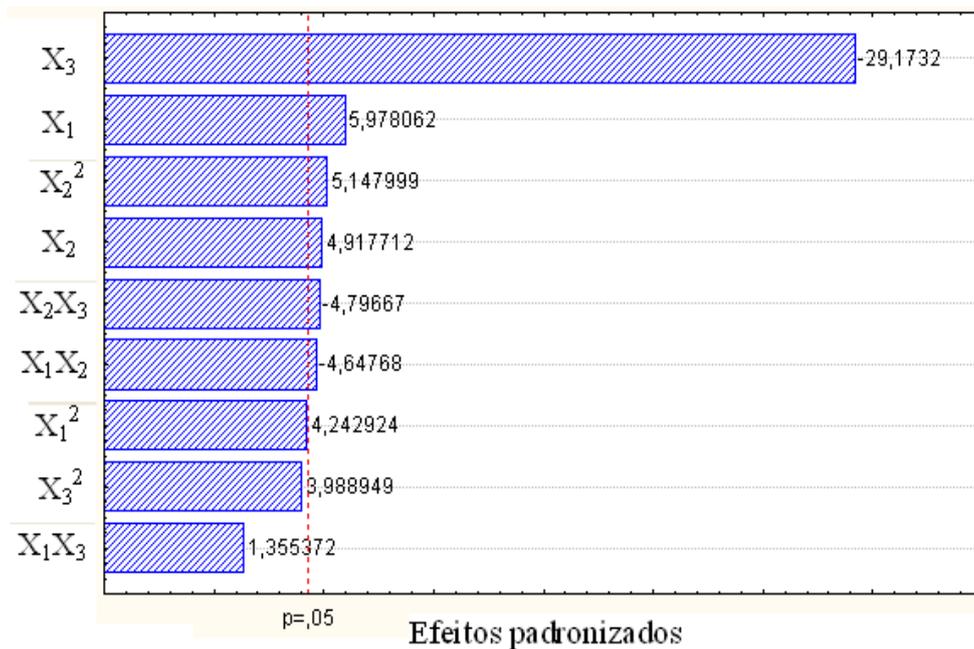


Figura 4.8 - Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta Rendimento – Compadre-do-azeite

Os valores apresentados no diagrama devem ser considerados como absolutos; já que os sinais apresentados nas respostas indicam apenas uma expressão física do comportamento das variáveis, ou seja, se o que elas provocam na variável de resposta

(Rendimento) é um acréscimo ou decréscimo quando passam de um nível mais baixo para um mais alto.

É mostrado o gráfico de Pareto, para as variáveis operacionais o efeito principal negativo, no sentido de que, diminuem o rendimento da reação, para concentração de catalisador (X_3) na amplitude de valores em estudo. De outro lado, observa-se, o efeito positivo para concentração óleo/álcool (X_1) e temperatura (X_2).

As interações X_1X_2 e X_2X_3 são significativas e negativas, o que implica interpretar que a ação conjunta dos fatores resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz à diminuição do rendimento da reação. É interessante destacar que tendência de efeito das variáveis principais é, em alguns casos, alterada, ou mesmo investida, quando se considera interações de duplas de fatores, sobre o rendimento da reação de transesterificação.

A ordem de significância encontrada para os efeitos dos fatores de processo, para a reação de transesterificação do óleo de compadre-do-azeite, independentemente do sinal algébrico, é a seguinte. Concentração de catalisador (X_3) > concentração óleo/álcool (X_1) > temperatura (X_2).

Na Figura 4.9 estão as condições exigidas pelo modelo, que os erros de ajustamento sejam independentes e normalmente distribuídos.

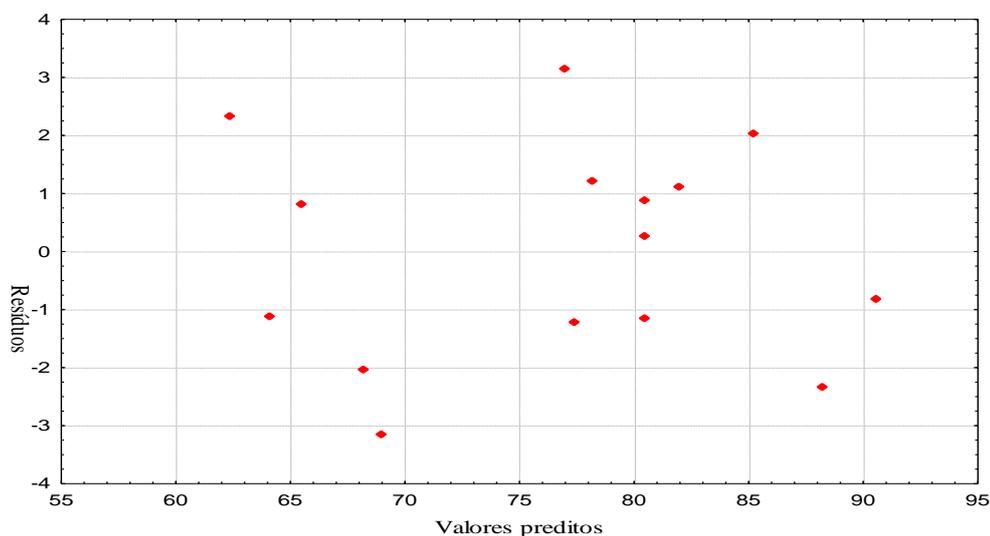


Figura 4.9 Análise de resíduos – (R%)

Na Figura 4.10, é mostrado o gráfico de dispersão, do que se pode notar uma boa aproximação dos dados a um comportamento de distribuição normal dos resíduos.

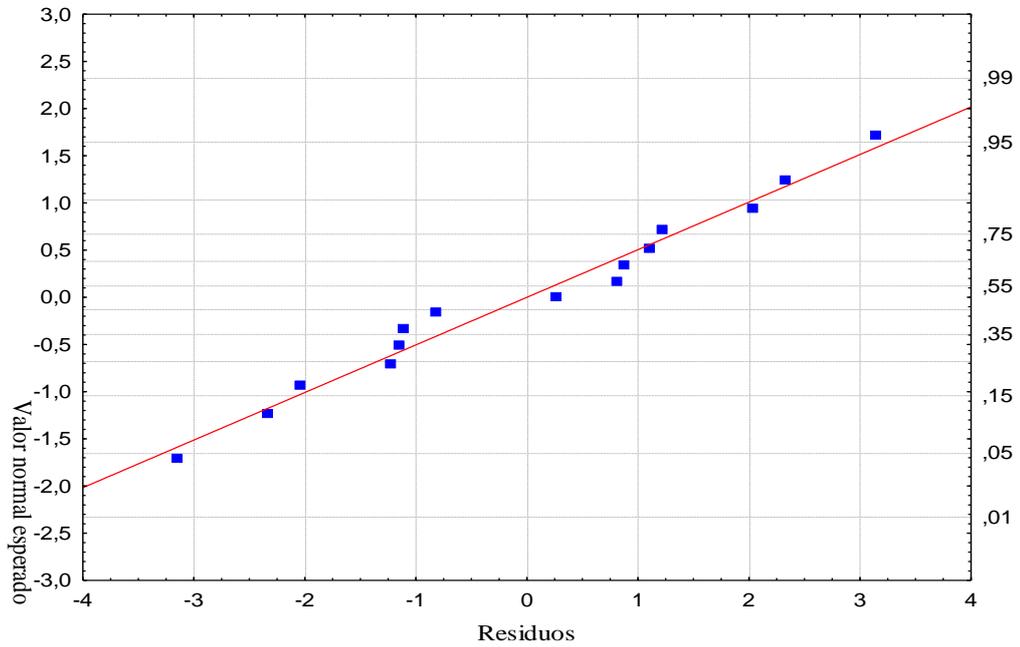


Figura 4.10 Gráfico normal dos resíduos

Podemos observa Figura 4.11, que a distribuição é aleatória, e que os componentes de erro dos experimentos seguem uma distribuição normal para a resposta rendimento.

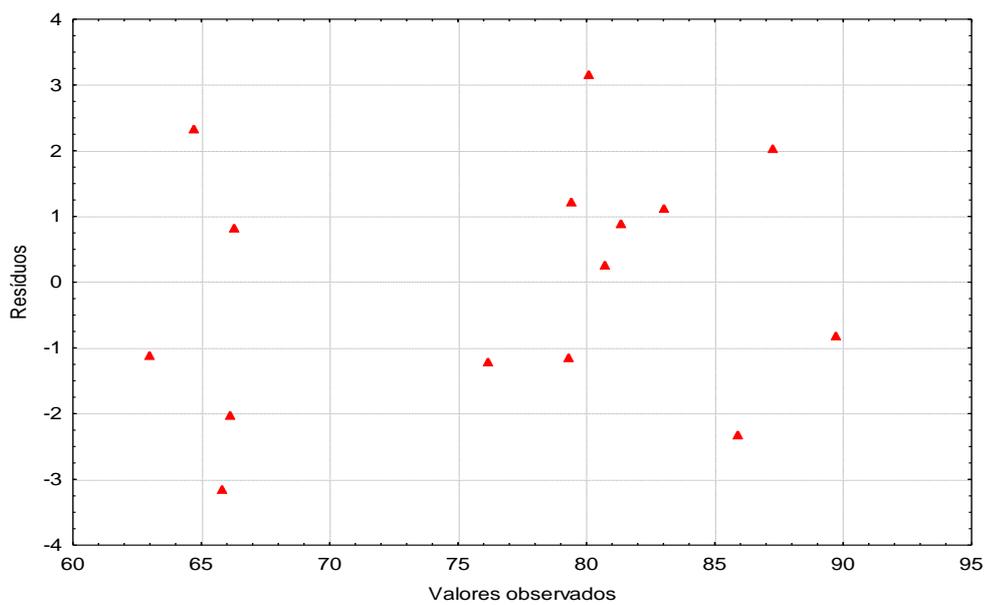


Figura 4.11 – Valores observados versus resíduos - Compadre-do-azeite

A metodologia de Superfície de Resposta (ou RSM, de Reponse Surface Methodology), é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por Box na década de 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO et al., 1995).

Conforme Gomes et. al., (2010) é uma coleção de técnicas e estatísticas usada para a modelagem e análise de problemas em que uma resposta de interesse é influenciada por várias variáveis, e o objetivo é otimizar esta resposta.

Através da superfície de resposta (Fig. 4.12), em função das variáveis codificadas, formadas pela interação das variáveis, concentração (óleo/álcool) X_1 , e temperatura X_2 , com concentração de catalisador $X_3 = -1$ (1,0%); indicam que, com o aumento da temperatura (X_2), há um aumento do rendimento em biodiesel e da mesma forma, um aumento da concentração em óleo; o rendimento em biodiesel tende a aumentar suavemente, portanto, a condição ótima para o modelo é manter a temperatura $X_2 = +1$ (em torno de 60°C) e a concentração (óleo/álcool) $X_1 = 0$ (em torno de $1/8$).

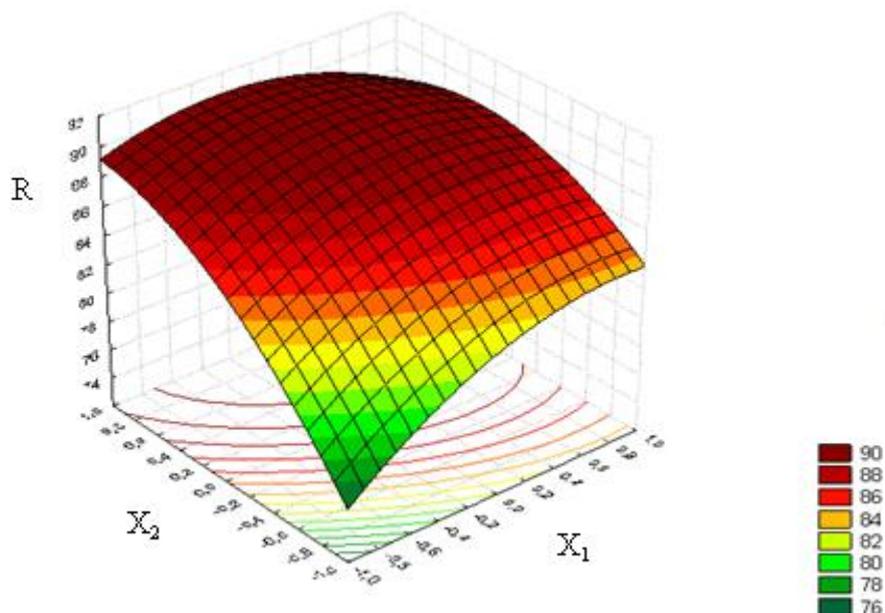


Figura 4.12 - Superfície de resposta em função das variáveis X_1 e X_2 para $X_3 = -1$, para a resposta Rendimento – Compadre-de-azeite

As curvas de nível (Fig. 4.13), em função das variáveis codificadas, formadas pela interação das variáveis, concentração (óleo/álcool) X_1 e temperatura X_2 , com concentração de catalisador $X_3 = -1$ (1,0%). Verifica-se a faixa ótima de rendimento, X_2 vai 0,6 a 1,0 (58 a 60°C) e $X_1 = 0,0$ (1/8).

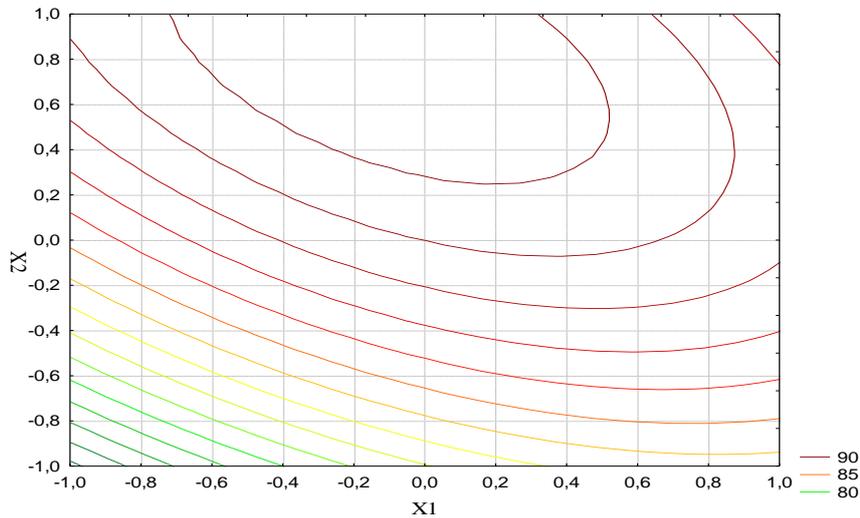


Figura 4.13 Curvas de nível em função das variáveis X_1 e X_2 para $X_3 = -1$, para a resposta Rendimento – Compadre-de-azeite

Portanto tomando as Figuras 4.12 e 4.13, podemos afirmar que o ponto ótimo de operação para o maior rendimento em biodiesel de comadre-do-azeite é obtido: quando as variáveis de entrada concentração (óleo/álcool) $X_1 = 0$ (1/8), temperatura $X_2 \approx +1$ (58 a 60°C) concentração de catalisador $X_3 = -1$ (1,0%).

As variáveis, concentração (óleo/álcool), temperatura e concentração do catalisador e os respectivos níveis utilizados no processo de transesterificação do óleo de comadre-do-azeite encontram-se na Tab. 4.21.

Tabela 4.21 Variáveis de entrada e respectivos níveis (codificados e reais) – Comadre-do-azeite.

Variáveis de entrada (notação, unidade)	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração (óleo/álcool) – (C, $V_{\text{óleo}}/V_{\text{álcool}}$)	1/10	1/8	1/6
Temperatura de reação – (T, °C)	40	50	60
Concentração do catalisador – (X, $m_{\text{cat.}}/m_{\text{óleo\%}}$)	1,0	1,5	2,0

Os rendimentos foram calculados conforme Equação 4.3, e demonstrados na Tab. 4.22.

$$R = (m_{\text{biodiesel}}/m_{\text{óleo}})100\% \quad (4.3)$$

As corridas experimentais foram realizadas de acordo com a matriz de planejamento. As ordens das corridas estão na forma padronizada, porém os experimentos foram realizados de forma aleatória, para assegurar confiabilidade e evitar erros tendenciosos (BARROS NETO et al., 1995).

Tabela 4.22 Matriz de Box – Behnken (1960) – Comadre-do-azeite

Ordem de entrada(exec.)(m _{óleo})	Variáveis			(m _{biodiesel}) R%
	C (X ₁)	T (X ₂)	X (X ₃)	
01 (4)(89,85g)	-1	-1	0	(76,22g) 84,83
02 (13) (90,15g)	1	-1	0	(72,50g) 80,42
03 (12) (90,59g)	-1	1	0	(73,27g) 80,88
04 (3)(90,14g)	1	1	0	(65,83g) 73,03
05 (15) (89,16g)	-1	0	-1	(77,66g) 87,10
06 (6) (90,10g)	1	0	-1	(68,24g) 75,73
07 (9) (91,81g)	-1	0	1	(66,11g) 72,00
08 (10) (90,41g)	1	0	1	(64,20g) 71,00
09 (1) (89,65g)	0	-1	-1	(75,97g) 84,74
10 (11) (90,95g)	0	1	-1	(77,46g) 85,16
11 (8) (91,57g)	0	-1	1	(64,38g) 70,30
12 (2)(90,76g)	0	1	1	(60,08g) 66,19
13 (14) (91,12g)	0	0	0	(65,93g) 72,35
14 (5)(91,01g)	0	0	0	(75,93g) 83,43
15 (7) (90,30g)	0	0	0	(71,38g) 79,04

Exec: ordem de execução; **m_{óleo}:** massa de óleo; **C:** concentração(óleo/álcool); **T:** temperatura; **X:** concentração (catalisador); **m_{biodiesel}:** massa de biodiesel; **R%:** rendimento

Na Tabela 4.22 verifica-se que dentro do domínio experimental, o rendimento em biodiesel variou de 66,19 a 87,10%.

4.8 OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE COMADRE-DO-AZEITE.

Na Tabela 4.23 é apresentada a análise de variância (ANOVA), que consiste de uma análise do efeito das variáveis de entrada sobre a resposta Rendimento. Na ANOVA a “estatística p” indica a probabilidade que cada variável possui de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável de resposta, ou seja, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula, ou estatisticamente não significativas.

Tabela 4.23 ANOVA para a variável de resposta Rendimento - (Comadre – do – azeite).

Efeitos	SQ	GL	Qm	F	p
X ₁	75,9528	1	75,9528	2,43967	0,258707
X ₁ ²	1,7622	1	1,7622	0,05660	0,834102
X ₂	28,3128	1	28,3128	0,90943	0,440911
X ₂ ²	2,5487	1	2,5487	0,08187	0,801697
X ₃	354,3122	1	354,3122	11,38081	0,077757*
X ₃ ²	23,2002	1	23,2002	0,74521	0,478984
X ₁ X ₂	2,9241	1	2,9241	0,09392	0,788208
X ₁ X ₃	26,8842	1	26,8842	0,86354	0,450851
X ₂ X ₃	5,1302	1	5,1302	0,16479	0,724099
Falta de Ajuste	30,4067	3	10,1356	0,32556	0,812054
Erro Puro	62,2649	2	31,1224		
Total SQ	615,7328	14			

*Significante á 10%

Na análise de variância (ANOVA), verifica-se que apenas X₃ está fora da região de aceitação de hipótese nula, para a confiança de 90% (p<0,10), ou seja, é estatisticamente significativa na resposta rendimento.

Conforme são verificados os coeficientes de regressão para a resposta Rendimento; pelo que foi exposto anteriormente, tomamos o modelo polinomial de segundo grau completo descrito pela Equação 4.4 que expressa a influência dos fatores na resposta Rendimento (Tab. 4.24).

Tabela 4.24 Efeitos Estimados - para a variável de resposta Rendimento- (Comadre – do – azeite).

Fatores	Efeitos	Erro padrão (Erro puro)	Coefficientes	Erro padrão (coeficientes)
Média	77,6167	1,610705	77,61667	1,61072
X ₁	-6,1625	3,945404	-3,08125	1,972702
X ₁ ²	-0,6908	2,903739	-0,34542	1,451870
X ₂	-3,7625	3,945404	-1,88125	1,972702
X ₂ ²	-0,8308	2,903739	-0,41542	1,451870
X ₃	-13,3100	3,945404	-6,65500	1,972702
X ₃ ²	2,5067	2,903739	1,25333	1,451870
X ₁ X ₂	-1,7100	5,579645	-0,85500	2,789822
X ₁ X ₃	5,1850	5,579645	2,59250	2,789822
X ₂ X ₃	-2,2650	5,579645	-1,13250	2,789822

$$R = 77,61 - 3,08X_1 - 0,34X_1^2 - 1,88X_2 - 0,41X_2^2 - 6,65X_3 + 1,25X_3^2 - 0,85 X_1 X_2 + 2,59 X_1 X_3 - 1,13 X_2 X_3 \quad (4.4)$$

Caso seu p-valor esteja pouco abaixo do nível de significância estabelecido a priori, isto poderá mascarar a significância de efeitos de fatores que podem ser importantes no contexto do experimento. Diversas outras situações podem ser caracterizadas e apenas o pesquisador poderá decidir sobre a ação mais lúcida e eficiente em cada caso (RODRIGUES E LEMMA, 2009). Portanto, tomamos o modelo completo, e assim construímos a superfície de resposta e as curvas de contorno.

O Diagrama de Pareto (Fig. 4.14), notamos que apenas o parâmetro concentração de catalisador X_3 está à direita da reta vertical, indicativa do limite de rejeição da hipótese nula, portanto, é o único parâmetro que tem efeito significativo na resposta rendimento.

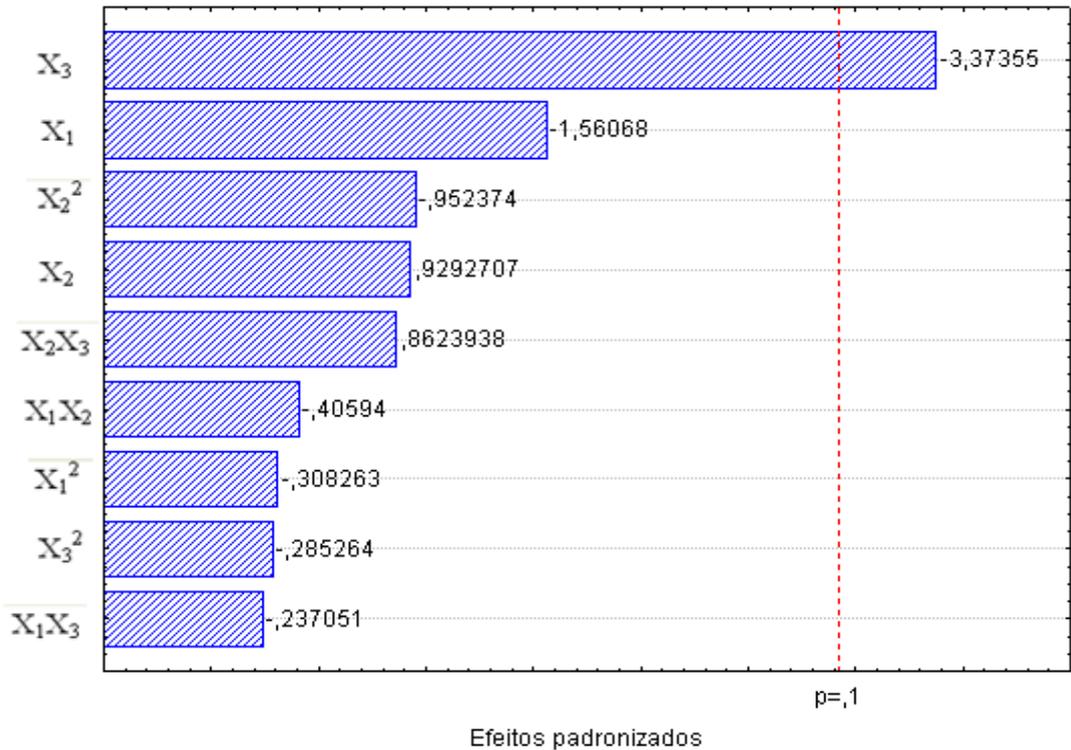


Figura 4.14 - Diagrama de Pareto dos efeitos individuais e combinados para a resposta Rendimento – Comadre-do-azeite

No gráfico de Pareto a variável operacional concentração de catalisador (X_3) tem o efeito principal negativo reduzido, no sentido de que reduz o rendimento da reação na amplitude de valores em estudo.

As variáveis operacionais X_1 , X_2 e as interações X_1X_3 e X_2X_3 são não significativas e não possuem influência na resposta rendimento.

Na Figura 4.15 os valores preditos pelo modelo mostram os erros de ajustamento independentes e normalmente distribuídos.

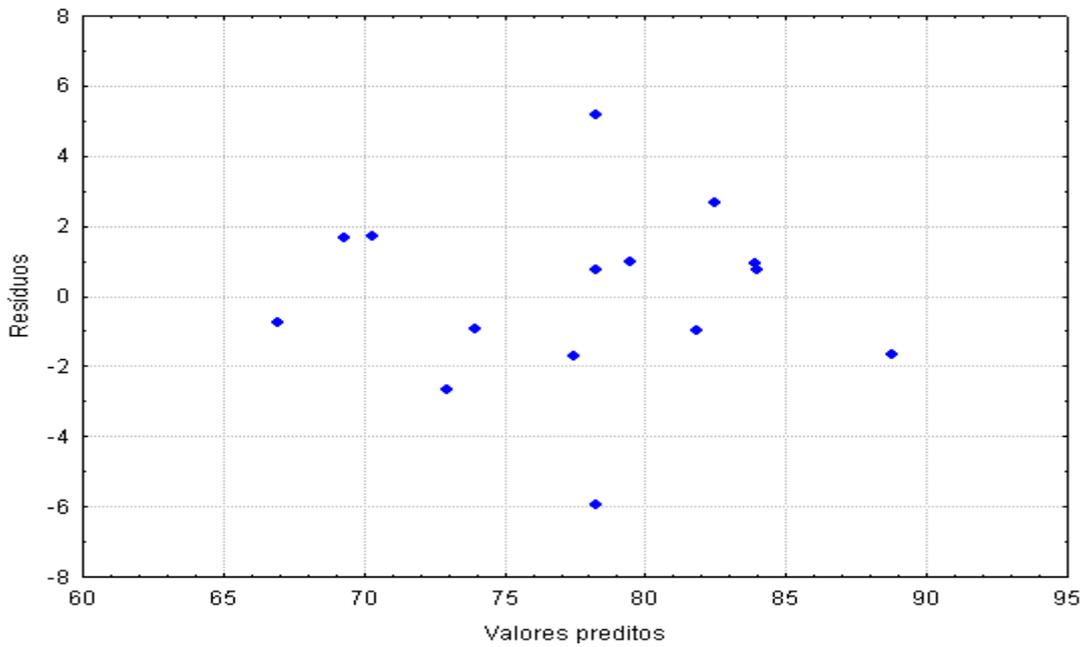


Figura 4.15 Análise de resíduos – (R%)

Na Figura 4.16 é mostrado o gráfico de dispersão, do que se pode notar uma boa aproximação dos dados a um comportamento de distribuição normal dos resíduos.

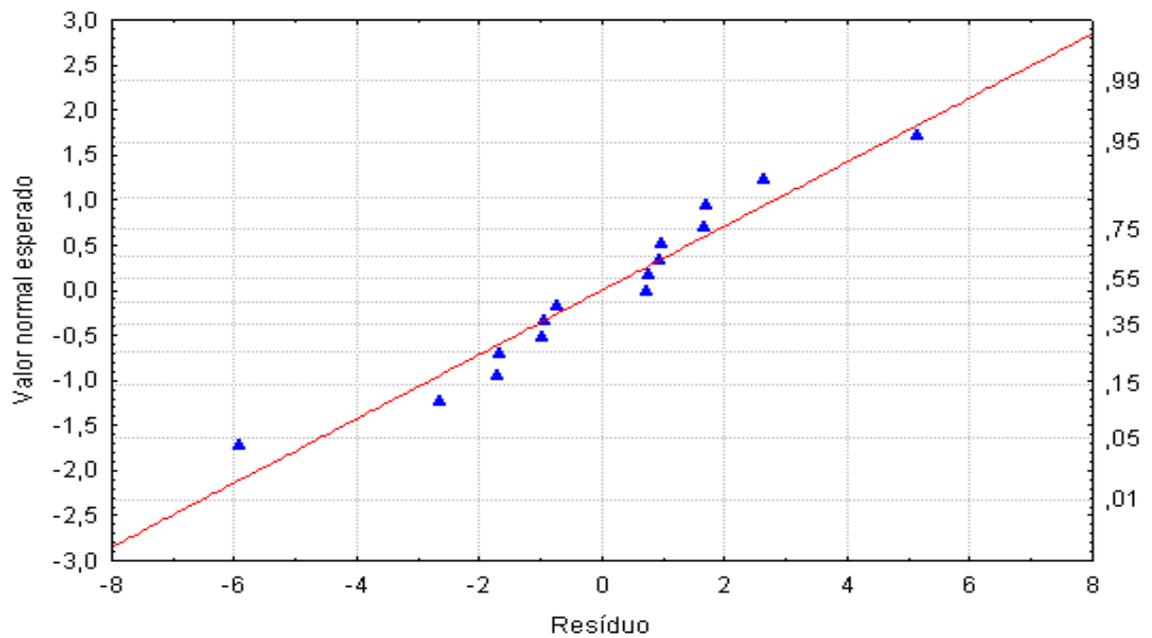


Figura 4.16 Gráfico normal dos resíduos

Observamos na Figura 4.17, resíduos versus ensaios, que os experimentos estão distribuídos aleatoriamente, seguindo uma distribuição normal.

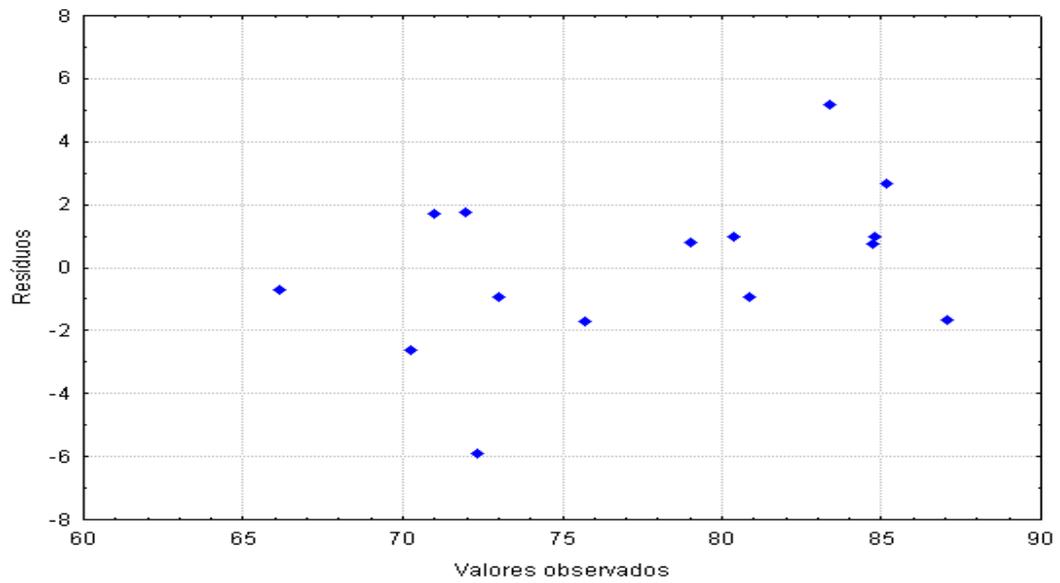


Figura 4.17 - Ensaios versus resíduos - Comadre-do-azeite

Na superfície de resposta (Fig. 4.18), em função das variáveis codificadas, tomando a interação das variáveis, concentração (óleo/álcool) X_1 e concentração de catalisador X_3 , tomando temperatura $X_2 = 0$ (50°C).

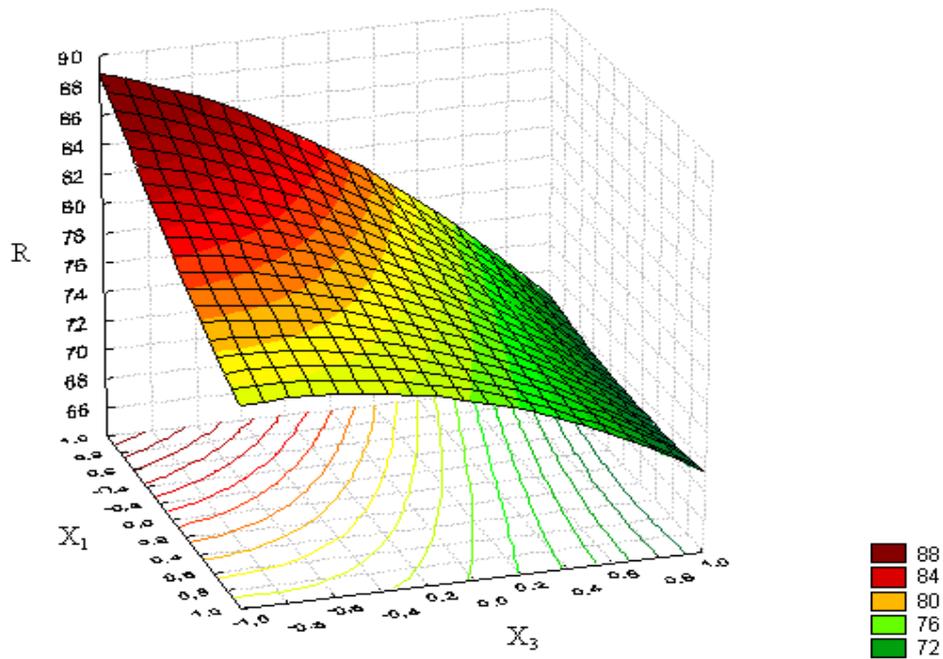


Figura 4.18 - Superfície de resposta em função das variáveis codificadas X_1 e X_3 para $X_2 = 0$, para a resposta Rendimento – Comadre-do-azeite.

As curvas de nível (Fig. 4.19), em função das variáveis codificadas, formadas pela interação das variáveis, concentração (óleo/álcool) X_1 e concentração de catalisador X_3 , com temperatura $X_2 = 0$ (50°C). Verifica-se a faixa ótima de rendimento, $X_3 = -1$ (1%) e $X_1 = -1$ (1/10).

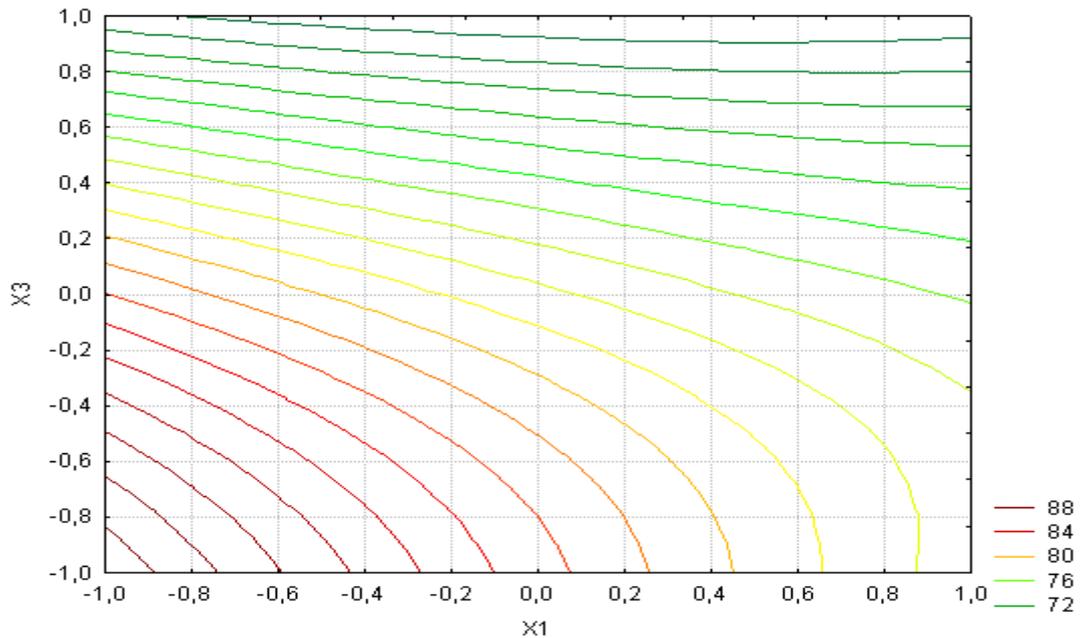


Figura 4.19 - Curvas de nível em função das variáveis X_1 e X_3 para $X_2 = 0$, para a resposta Rendimento – Comadre-do-azeite.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 temos uma melhor visualização do ponto ótimo de operação para o rendimento em biodiesel do óleo de comadre-do-azeite, observamos que o maior rendimento foi obtido quando as variáveis de entrada X_1 , X_2 e X_3 se encontram nas condições: $X_1 = -1$ (1/10), $X_2 = 0$ (50°C) e $X_3 = -1$ (1,0%).

4.9 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATALISADOR ZEOLÍTICO.

As corridas foram realizadas com volumes iniciais de óleo de *P. polyadenia* (100 e 200 mL), concentração óleo/álcool (1/6), temperatura (30, 40 e 60°C) e concentração de catalisador (2, 3 e 6%) (Tab. 4.25).

Tabela 4.25 Corridas com catalisador zeolítico (catálise heterogênea)

Corridas	V _{óleo} (massa _{óleo})	C _{óleo}	T	C _{cat.}	(massa _{biod.}) R%
AO1112	100mL (88,4g)	1/6	60°C	6%	(60,3g) 68,8
AO1113	100mL (90,7g)	1/6	60°C	3%	(71,0g) 78,3
AO1114	100mL (86,1g)	1/6	60°C	2%	(76,0g) 88,3
AO1115	200mL (181,4g)	1/6	40°C	2%	(149,9g) 82,6
AO1116	200mL (182,1g)	1/6	30°C	2%	(160,2g) 87,9
AO1117	200mL (181,5g)	1/6	60°C	2%	(146,4g) 80,6
AO1118	200mL (180,6g)	1/6	50°C	2%	(159,6g) 88,4
AO1119	200mL (182,1g)	1/6	60°C	2%	(156,2g) 85,7

Verificamos que na catálise heterogênea, o aumento da concentração de catalisador, temos uma queda no Rendimento, conforme foi verificado na catálise homogênea. O catalisador dentro do domínio experimental é o fator de maior influência.

4.10 PODER CALORÍFICO DOS BIODIESEIS.

Uma das propriedades mais importante, que é frequentemente esquecida quanto à caracterização do biodiesel, é a determinação do poder calorífico. Tanto que, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução 7/2008, estabelece as principais propriedades do biodiesel a ser comercializado no Brasil, não especificando nenhum valor mínimo ou máximo para o poder calorífico (CAVALCANTE et al. 2012).

Conforme Botta et al.(2014) que determinaram o poder calorífico dos ácidos graxos: láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, em um calorímetro de combustão, verificaram que dentre os ácidos graxos saturados em análise, o que apresentou maior poder calorífico foi o ácido esteárico (C18:0) com $\Delta H_c = 9321,1$

kcal/kg e o menor o ácido láurico (C12:0) com $\Delta H_c = 8540,8$ kcal/kg, ou seja, o ácido graxo saturado de maior cadeia, apresentou também um maior poder calorífico. Com base nos ácidos graxos insaturados de mesmo tamanho de cadeia, o que apresentou o maior poder calorífico foi o ácido oleico (C18:1) com $\Delta H_c = 9312,0$ kcal/kg e o menor o ácido linoléico (C18:2) com $\Delta H_c = 9245,8$ kcal/kg, O que mostra que quanto maior o número de insaturações na cadeia, menor é o poder calorífico dos ácidos graxos insaturados, uma vez que a quebra da ligação insaturada conduz a um gasto de energia (Tab. 4.26).

Tabela 4.26 Poder calorífico de ácidos graxos

Ácido graxo	Análise (J/g)			Média (J/g)	Média (kcal/kg)	Desvio padrão
	1°	2°	3°			
Láurico (12:0)	35850	35962	35752	35854	8540,8	105,08
Mirístico (14:0)	37408	37433	37499	37446	8945,5	47,01
Palmístico (16:0)	38222	38611	38683	38505	9198,5	248,00
Estearico (18:0)	39033	39011	39012	39018	9321,1	12,42
Oleico (18:1)	38976	38956	39009	38980	9312,0	26,76
Linoléico (18:2)	38717	38689	38704	38703	9245,8	14,00

Fonte: Botta et al.(2014)

Conforme Cavalcante e colaboradores (2012) que estudaram a influência do aumento da cadeia de ésteres no poder calorífico de biodieseis de palma; verificaram que com o aumento da cadeia de ésteres, aumentam-se os valores de poder calorífico em combustíveis, observaram também o comportamento inesperado do aumento do poder calorífico com ésteres de cadeia ímpar e par (Tabela 4.27).

Tabela 4.27 Poder calorífico de biodieseis

Amostra	Poder calorífico (kJ/kg)	Poder calorífico (kcal/kg)
B100 Palma Metílico	35699,99	8528,43
B100 Palma Etílico	40400,23	9651,27
B100 Palma Propílico	35830,50	8559,60
B100 Palma Butílico	41624,29	9943,69
B100 Palma Pentílico	36740,40	8776,97

Fonte: Cavalcante e colaboradores (2012)

Na Tab. 4.28 estão os valores do poder calorífico dos óleos de *P. polyadenia* e *O. diandra* e seus respectivos biodieseis.

Tabela 4. 28 Poder calorífico

	<i>P. polyadenia</i>	<i>O. diandra</i>	Norma
Óleo	9079,50 kcal/kg	9238,50 kcal/kg	ABNT/NBR 8633/84
Biodiesel	9273,05 kcal/kg	9429,52 kcal/kg	

A composição em ácidos graxos do óleo de *P. polyadenia* por apresentar maior teor de insaturado que o óleo de *O. diandra* apresentou um poder calorífico menor, tanto no seu óleo como no biodiesel produzido pelo mesmo.

4.11 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BODIESEIS.

Para um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor, seja para fins automotivo ou geração de eletricidade, é imprescindível a qualidade do biodiesel; independentemente da rota tecnológica de produção, o produto precisa estar dentro das especificações internacionais aceitas para seu uso. A resolução da ANP N° 42, de 24/11/2004, cuja proposta foi baseada em normas já existente na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM), estes parâmetros rotineiramente estão em constantes estudos pela comunidade científica brasileira, afim de que, os limites de aceitação de cada parâmetro físico-químico se adequar às condições brasileira, por este motivo vamos nos basear a ANP N°7, de 19/03/2008 – DOU 20/03/2008, satisfazendo as exigências dessa resolução (ANEXO A).

Nenhum processo reacional sozinho; permite obter diretamente os ésteres alquílicos de ácidos graxos nas especificações mínimas necessárias para ser usado como combustível e ser chamado de biodiesel, conforme as normas ASTM 6751, EM 14214 e ANP 07/2008, sem a necessidade de se aplicar algumas etapas de purificação posteriores à transesterificação, que encarecem o produto final (BERRIOS & SKELTON, 2008).

Com base nessas premissas, as análises físico-químicas dos biodieseis derivados dos óleos de comadre-do-azeite e compadre-do-azeite, foram comparadas com a regulamentação técnica da ANP. Como pode ser observado na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 Características físico-químicas dos biodieseis de comadre-do-azeite e compadre-do-azeite.

Análises	Unid.	Biodieseis		Norma (ANP)
		Comadre do azeite	Compadre do azeite	
Aspecto a 25 °C	-	LII	LII	LII
Massa Específica a 20° C	kg/m ³	886,8	887,2	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	5,25	5,40	3,0-6,0
Águas e Sedimentos, max	% vol	0,0	0,0	500
Ponto de Fulgor, mín.	°C	170,0	168,0	100
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,78	0,90	0,50
Resíduo de Carbono, máx.	% massa	0,035	0,053	0,050
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1a	1a	1a ^(*)
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, máx.	°C	2	3	19 (9)
Teor de Éster, mín.	% massa	96,8	95,9	96,5
Glicerol Livre, máx.	% massa			
Glicerol Total, máx.	% massa			
Monoacilglicerol	% massa			
Diacilglicerol	% massa			
Triacilglicerol	% massa			
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,14	0,21	0,20
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	H	0,73	0,46	6
Cinzas Sulfatadas, máx.	%	0,019	0,021	0,020

LII – Límpido e isento de impureza; (*) é o melhor nível dentro de uma escala de corrosividade ao cobre.

4.11.1 Aspecto

Esta análise é um parâmetro considerado apenas na Resolução da ANP, trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas que possam ser identificadas visualmente, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra, que pode ser decorrente da presença de água. Na ausência destes fatores o biodiesel é classificado como límpido e isentos de impurezas.

4.11.2 Massa específica dos óleos e biodieseis de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite

A Tabela 4.30 apresenta os resultados da massa específica para o óleo e biodiesel de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite, conforme a norma AOCS ja 11-48.

Tabela 4.30 Resultado da densidade do óleo e biodiesel de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite.

Amostra	Massa específica (Kg/m ³)	Limite especificado pela ANP 07/2008
Óleo de compadre-do-azeite	918,6 (26°C)	-
Biodiesel de compadre-do-azeite	887,2 (20°C)	850 – 900
Óleo de comadre-do-azeite	913,9 (26°C)	-
Biodiesel de comadre-de-azeite	886,8 (20°C)	850 – 900

A massa específica do biodiesel de compadre-do-azeite e comadre-de-azeite estão dentro da faixa estabelecida pela ANP de 850 a 900 Kg/m³ para qualquer biodiesel.

4.11.3 Viscosidade cinemática dos óleos e biodieseis de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite.

Em estudo, Ellis e colaboradores (2008) realizaram a medida da variação da viscosidade da mistura reacional, na produção de biodiesel correlacionando-o a conversão obtida medida através de cromatografia gasosa, observando que havia uma correlação entre a diminuição gradativa da viscosidade com a produção de esteres alquílicos, ou seja, a medida da viscosidade provavelmente é um bom parâmetro de estimativa da conversão final do óleo vegetal em biodiesel.

A Tabela 4.31 apresenta os valores das viscosidades para os óleos de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite e seus respectivos biodieseis, determinada a 40°C, conforme ABNT/IBP – MB293.

Tabela 4.31 Resultado da viscosidade do óleo e biodiesel de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite (40°C).

Amostra	Viscosidade (cSt)	Limite especificado pela ANP 07/2008
Óleo de compadre-do-azeite	28,77	-
Biodiesel de compadre-do-azeite	5,40	3 - 6
Óleo de comadre-do-azeite	38,14	-
Biodiesel de comadre-de-azeite	5,25	3 - 6

Verifica-se que as viscosidades dos biodieseis de comadre-do-azeite e compadre-do-azeite ficam dentro do limite especificado pela ANP 07/2008.

Antes do processo da transesterificação, a maior viscosidade absoluta é do óleo vegetal, devido á presença da glicerina. Após a reação, com a obtenção dos biodieseis, evidenciaram-se uma redução bastante significativa dessa viscosidade, que foi

proveniente da quebra dos triacilgliceróis, tendo como resultado ésteres metílicos (Figura 4.20)

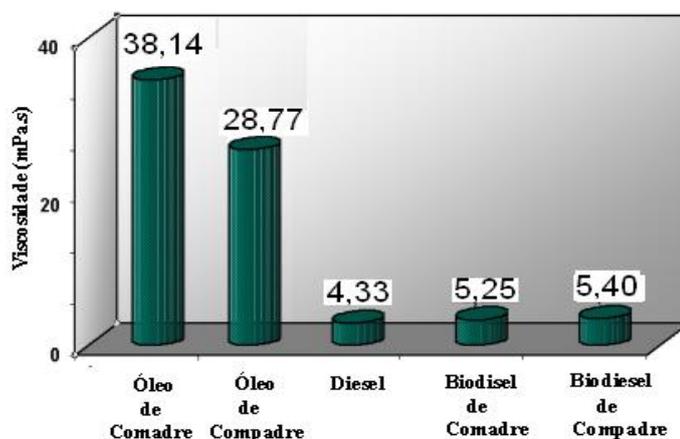


Figura 4.20 Valores da viscosidade do óleo de comadre-do-azeite e compadre-do-azeite e seus respectivos biodieseis comparados à viscosidade do diesel.

Comparando a viscosidade do diesel com a dos biodieseis, observa-se que as viscosidades absolutas dos biodieseis são bem próximas á do diesel fóssil. Também é possível observar entre os biodieseis, que a viscosidade do compadre-do-azeite é maior que a do comadre-do-azeite, isto pode ser explicado pelo fato de; o biodiesel de compadre-do-azeite apresentar traços de Glicerina, mo-, di- e triglicerídeos a mais do que o biodiesel de comadre-do-azeite.

Conforme Jorge (2011) que apresentou os valores das viscosidades para o óleo de mamona e do seu respectivo biodiesel (Tabela 4.32), determinada a temperatura de 40°C, observou que após a conversão do óleo em biodiesel, houve uma redução da viscosidade devido à reação de transesterificação transformar os triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. A mistura do biodiesel de mamona ao biodiesel produzido a partir de outra oleaginosa, podem manter a viscosidade final do combustível adequado ao motor.

Tabela 4.32 Resultado da viscosidade do óleo e biodiesel de mamona 40°C

Amostra	Viscosidade (cSt)	Limite especificado pela ANP 07/2008
Óleo de mamona	225,8	-
Biodiesel de mamona	16,5	3 - 6

4.11.4 Água e sedimentos

Água e sedimentos presentes no biodiesel é um parâmetro que visa controlar a presença de certas substâncias sólidas e a presença de água. Onde a presença de água em excesso no biodiesel pode contribuir para a elevação da acidez, tornando o mesmo corrosivo e as substâncias sólidas causam o entupimento dos filtros (MARTINES, 2007).

Como se verifica na Tab. 4.29, p. 94, não foram detectados a presença de água e sedimentos nos biodieseis de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite, comprovando que os mesmos receberam filtração adequada.

4.11.5 Ponto de fulgor

Para o biodiesel os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados em diesel mineral. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo os 170°C, porém, mínimas quantidades de álcool adicionados ao biodiesel ocasionam um decréscimo bastante significativo neste valor.

O Ponto de fulgor (ou ponto de ignição) indica a temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão, sob a presença da chama. Portanto, o ponto de ignição do biodiesel de compadre-do-azeite (168°C) e comadre-do-azeite (170°C) estão acima do valor mínimo permitido pela Regulamentação Técnica nº4 da ANP (100°C), significando maior segurança de armazenamento, manuseio e utilização do que o combustível diesel convencional, principalmente porque a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxicidade. Nota-se pelas análises que o biodiesel de compadre-do-azeite apresenta um teor de álcool metílico maior, ocasionando uma queda no seu ponto de fulgor.

4.11.6 Índice de acidez

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LOBO e FERREIRA, 2009).

4.11.7 Resíduo de carbono

A formação de depósitos na câmara de combustão provenientes dos resíduos de carbono tem várias causas, além dos sabões e dos glicerídeos residuais, contribuem a água livre, os ácidos graxos livres, o resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria prima.

Na Tabela 4.29, p. 94, verifica-se que o biodiesel de comadre-do-azeite, apresenta um teor de resíduos de carbono de 0,035%, portanto, dentro da norma da ANP; enquanto que o biodiesel de compadre-do-azeite apresenta um valor de 0,053%, 0,003% acima da legislação, muito provavelmente ocasionado pelas presenças de ácidos graxos livres e resíduos de catalisador.

4.11.8 Ponto de entupimento

Em regiões de clima mais frio, as baixas temperaturas provocam o surgimento de cristais no biodiesel, esta tendência cresce à medida que aumenta a quantidade de cadeias saturadas, como nas gorduras. Esta cristalização pode criar problemas no motor, como o entupimento de filtros e bicos injetores (MARQUES et al., 2008).

Como forma de se avaliar as propriedades do biodiesel a baixas temperaturas, o ensaio utilizado pela ANP é o de ponto de filtro á frio (ANP, 2012), segundo norma ASTM 6371 – 05 (2005). Neste caso, é verificada a mais alta temperatura na qual dado volume do combustível é impedido de atravessar um filtro padrão. Na região sul do Brasil, onde o controle é mais restritivo, o valor máximo neste ensaio varia de 5°C nos meses mais frio até 14°C nos meses mais quentes (ANP, 2012).

Como se verifica na Tabela 4.29, p. 94, os biodieseis de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite, apresentam os valores de 3°C e 2°C, respectivamente, podendo serem utilizados até na região sul nos períodos mais frio, sem restrição.

4.11.9 Teor de éster

É o principal parâmetro de qualidade, segundo a EN 14103 ou ABNT NBR 15764. Ambas as normas são voltadas para o teor total, sem necessidade de separação de todos os ésteres constituintes (ANP, 2012). Os constituintes mudam de uma matéria-prima para outra; e este perfil composicional pode ser importante para prever outros

parâmetros de qualidade, tais como, estabilidade oxidativa, índice de iodo, ponto de entupimento de filtro a frio, viscosidade que, por exemplo, estão diretamente relacionada ao número de ésteres insaturados presentes no biodiesel e ao tamanho das cadeias carbônicas destes ésteres (GASPARINE, 2010).

4.11.10 Metanol ou etanol

Na RANP 07/08, tanto o teor de metanol como etanol é fixada em 0,20%_(massa), no entanto, a determinação de álcool é dispensada no caso de valores de ponto de fulgor superiores a 130°C (LOBO e FERREIRA, 2009).

O teor de álcool avalia o processo de purificação no biodiesel, conforme foi verificado na tabela 4.29, p. 94, O biodiesel de comadre-do-azeite apresentou um teor de 0,21%; a norma 07/08 estipula um valor máximo de 0,20%. Este valor pode ser atribuído á secagem incompleta; Este fato compromete em uma ligeira redução de seu ponto de fulgor (LOBO e FERREIRA, 2009).

O biodiesel de comadre-do-azeite apresentou um valor de 0,14%.

4.11.11 Estabilidade a oxidação

Este parâmetro está relacionado com o grau de insaturação e posicionamento das duplas ligações dos alquilesteres presentes, que varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel. O óleo de comadre-do-azeite e comadre-do-azeite apresentam altas concentrações de ácidos graxos insaturados, portanto, mais susceptíveis às degradações (térmica e oxidativa).

Era de se esperar que as estabilidades oxidativas de seus biodieseis apresentassem valores bem reduzidos.

4.11.12 Cinzas sulfatadas

Expressam os resíduos inorgânicos, não combustíveis, resultantes após a queima de uma amostra do biodiesel. As cinzas são basicamente constituídas de sais inorgânicos (óxidos metálicos de sódio ou potássio no caso do biodiesel) que são formados após a combustão do produto e se apresentam como abrasivos. A presença de sódio e potássio no biodiesel indica resíduos do catalisador utilizado durante a reação de

transesterificação e que não foram removidos na sua totalidade no processo de purificação do biodiesel. Teores de cinzas acima das especificações pela ANP prejudicam os pistões, bombas injetoras, câmara de combustão, corrosão, além de causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente (MARTINES, 2007; FRIZON et al., 1989).

Notamos na Tab. 4.29, p. 94, que o biodiesel de Comadre-do-azeite apresentou o teor de cinzas sulfatadas de 0,019%, portanto, se enquadra na norma da ANP, pois o valor está abaixo de 0,020%, porém, o biodiesel de compadre-do-azeite está ligeiramente acima, 0,021%, ficando fora da especificação. Muito provavelmente, a filtração não foi eficiente na remoção dos resíduos do catalisador (KOH) ou do produto usado na secagem (Na_2SO_4 , anidro). A alternativa razoável é fazermos a secagem do biodiesel através de aquecimento (120°C) para remoção da água de lavagem, aí então muito provavelmente o teor de cinzas sulfatadas se enquadrará na norma da ANP.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

A extração de óleo por solvente se mostrou mais eficiente que a extração por prensagem, porém, o custo com solvente é muito maior, além do que, o biodiesel produzido com este óleo dá um rendimento menor; por formação de matéria saponificável, havendo muitas perdas na separação da fase glicerina, sendo necessária maior quantidade de água de lavagem; e gera uma torta inviável para uma possível utilização como ração.

Existe potencialidade para a utilização das tortas de compadre-do-azeite e comadre-do-azeite na alimentação de aves e suínos. Entretanto, novos estudos devem ser realizados objetivando determinar as melhores formulações, estabelecendo os níveis de inclusão, digestibilidade e associação com outros ingredientes na formulação de rações. A escolha da torta mais adequada está relacionada com as características sócio econômicas da região, a disponibilidade de outros ingredientes; geralmente, a indústria de biodiesel não opera somente com um tipo de óleo, produzindo outras culturas, verificar as oportunidades de mercado (venda ou utilização direta da torta nas rações), entre outras.

Para efeito de utilização das tortas na preparação de rações, seria necessário completar os testes de toxicidades com camundongos e trabalhos bioquímicos e hematológicos feitos com animais de experimentação na torta, o que irá fornecer maior segurança na indicação da torta.

Quanto a composição em ácidos graxos dos elementos principais, os dois óleos apresentam quase a mesma composição (Tabelas 4.6 e 4.11); porém, o óleo de compadre-do-azeite apresenta em torno de 94% de ácidos graxos insaturados, possivelmente tendo uma aplicação mais nobre, já que é rico em ácidos graxos essenciais do tipo (ômega 3 e 6). Além do que, apresenta uma razão n-6/n-3 de 1,40.

Quanto às propriedades anticorrosivas do óleo de *P. polyadenia*, o qual forma uma película protetora e que se fixa na superfície metálica; observação que se notou no momento da trituração do material, pois protegia a peça metálica do triturador, mesmo

se utilizando para moagem de outros materiais (como galhos, folhas, outras amêndoas), a película permanecia fixa e protegendo a peça.

Embora acreditemos que o NaOH ou KOH não tenham grande futuro no médio e longo prazo, para uma produção competitiva, trabalhos publicados utilizando estes catalisadores científica e industrialmente falando, não trazem contribuição significativa que possam melhorar a economicidade da produção ou alavancar o crescimento do uso massivo do biodiesel na matriz energética brasileira ou de outros países (DABDOUB et al., 2009). Concordamos com estes fatos, porém ao se pensar em pequenas comunidades inacessíveis da região Amazônica, e que necessitam de produção reduzida. Conforme Kinast e Tyson (2003); Hass et al., (2006) o uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas disponíveis em larga escala, possibilitam a redução de custo. Gui et al., (2008) estimam que 75% do custo da produção de biodiesel está na matéria-prima. Os biodieseis de *P. polyadenia* e *O. diandra* podem ser utilizados em pequenos geradores para fornecimento de energia elétrica, pois, para essas comunidades a principal matéria prima (óleo) tem preço irrisório.

O planejamento de Box-Behnken se mostrou eficiente para otimizar a catálise homogênea dos biodieseis.

A concentração de catalisador é a variável controladora do processo de produção dos biodieseis, e o aumento de sua concentração causa influência negativa e indesejável no rendimento do produto.

5.2. SUGESTÕES

Há possibilidade de o óleo de *P. polyadenia* ser utilizado como suplemento alimentar, pois os estudos toxológico realizados em camundongos se mostraram bastante satisfatórios.

Sugerir as tortas de *O. diandra* e *P. polyadenia* para formulação de ração, visando a criação de peixes em cativeiro, para populações ribeirinhas.

É necessária a realização de ensaios eletroquímicos, para quantificar o processo de proteção contra corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOVE. <WWW.abiove.org.br> Acesso em: 07.4.2014.

ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C.; GODOL, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subproduto da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. R. Bras. Zootec., V. 37, supl., p. 260-268, 2008.

ABNT – IBP, 1968. Normas Técnicas de Análises Químicas. Instituto Brasileiro do Petróleo.

ADOLFO LUTZ, 3º Ed. 1985

ALBUQUERQUE, T. L. F. Análise nutricional e atividade antinociceptiva do óleo de *plukenetia polyadenia*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Neurociência e Biologia Molecular. UFPA. 2014.

ALCANTARA, R.; AMORES, J.; CANOIRA, L.; FIDALGO, E.; FRANCO, M. J.; NAVARRO, A.; **Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow**. Biomass Bionergy, v. 18, p. 515 – 27, 2000.

AMABELLENATUR, 2014. Ucuuba 1.jpg. Disponível em; <WWW.amabellenatur.blogspot.com> Acesso em: 16/07/2014.

AMASIFÉN, J. M. R. **Estudo quimiométrico do complexo *Oenocarpus – Jessenia* da Amazônia**. Tese de Doutorado. Campinas – SP. 2001.

AMAZONOIL. Disponível em <WWW.amazonoil.com.br> acessado em: 03-04-2014

AMAZONOIL, 2014. Amazon Oil Industry. Disponível em <WWW.amazonoil.com.br> acessado em: 16/07/2014.

AMBIENTE ACREANO, 2014. Extrativismo. Disponível em: <WWW.ambienteacreano.blospot.com> Acesso em: 16/07/2014.

ANDRADE E. H. A.; MAIA J. G. S.; STREICH R.; MARX F. Seed composition of amazonian lecythidaceae species: Part 3 in the Series “Studies of Edible Amazonian Plans” Journal. Food Composition & Analysis, v.12, p. 37-51, 1999.

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008 (DOU 20.3.2008).

ANP - <WWW.anp.gov.br> acessado em 20-08-2012.

ANWAR, F.; RASHID, U. **Production of Biodiesel through optimized Alkaline – Catalyzed Transesterification of Rapseed Oil.** Fuel v. 87, p. 265 – 273. 2008.

APARÍCIO, R.; LUNA, G. characterisation of monovarietal virgin olive oils. **European Journal of Lipid Science and Tecnology**, v. 104 (9 – 10), p. 614 – 627, 2002.

ARARA, 2014. Castanha do Pará – Frutos do Brasil. Disponível em: <WWW.arara.fr> Acesso em:16/07/2014.

BARCELOS, M. F. P.; VILAS BOAS, E. V. B.; LIMA, M. A. C. Aspectos nutricionais de brotos de soja e de milho combinados. **Ciências Agrotécnicas**, v. 26 (4), p. 817 – 825, 2002.

BARRETO, M. L. G.; DA SILVA, G. P.; MORAES, F. R.; DA SILVA, G. F. **Otimização da reação de transesterificação do óleo de mamona.** IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginsas Energéticas, João Pessoa, Pb – 2010.

BARROS NETO, B.; SACARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** Campinas: Ed. Unicamp, 1995.

BELEIA, A. et al., Modling of Starck gelatinization during cooking of cassava (*Manihot esculenta* Crantz). LWT – Food Science and Technology, London, v.39,

n.4, p 400-405, 2006. Disponível em: <[HTTP://dx. doi.org/10.1016/ j. 1wt 2005. 02.021](http://dx.doi.org/10.1016/j.1wt.2005.02.021)> acesso em: 18 agosto 2011.

BERNARDO, J. R. M. Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel. Lisboa, 2010. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Disponível em: <[http://repositório. ipl/haudle/10400:21/320](http://repositório.ipl/haudle/10400:21/320)> Acesso em: 18 fev. 2014

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L.; Chem. Eng. J., p. 144 – 459. 2008.

BIODIESELBR, 2007. Tudo sobre a Mamona. Disponível em <WWW.biodieselbr.com> Acesso em 09 de abril de 2010.

BIODIESELBR, 2013. Programa Nacional e Uso de Biodiesel. Disponível em: <WWW.mme.gov.br/programas/biodiesel> Acesso em 26/06/2014.

BOTTA, K. C.; OLIVEIRA, L. E.; DA SILVA, M. L. C. P. Determinação do poder calorífico do ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico por calorimetria de combustão – Escola de Engenharia de Lorena, USP – SP. Disponível em: [https://uspdigital.usp.br/.](https://uspdigital.usp.br/)> Acesso em: 05/06/2014.

BOX, G. et al. **Empirical model building and response surfaces**. New York: John Wiley, 1978.

BOX, G.E.P.; Behnken, D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables Technometrics., 2 (1960), pp. 455–475.

BRAGA, M. **Obtenção de biodiesel a partir dos óleos de soja, maracujá, palma e palmiste e seu potencial como combustível alternativo**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 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. I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, artigos técnicos científicos, 2006.

BRASIL/EMBRAPA, 2006. Disponível em <[HTTP://WWW.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)> Acesso em: 14/03/2014.

BRASIL/MUNDO, 2013. Disponível em: <[HTTP://cadaminuto.com.br/](http://cadaminuto.com.br/)> Acesso em: 20/03, 10:37:12.

CAMARA, F.T. **Biodiesel de dendê em trator agrícola: desempenho em função do tempo de armazenamento e da proporção de mistura na operação de preparo do solo.** 2009. 92f. Tese de Doutorado em agronomia. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. 2009.

CANDEIA R. A.; **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** Tese de Doutorado. João Pessoa – PB, 2008.

CARNEIRO, B. S., ANGÉLICA, R. S., SCHELIER, T., DE CASTRO, E. A. S., NEVES, R. F., **Mineralogical and Geochemical Characterization of the hard kaolin from the Capin region, Pará, northern Brazil.** Cerâmica 49, p 237-244, 2003.

CARTER, J. F. Potential of Flaxseed oil in baked goods and other products in human nutrition, **Cereal Foods world**, v. 38, p. 753 – 59, 1993.

CARVALHO, A. V. et al., Caracterização Tecnológica de extrusado de terceira geração à base de farinhas de mandioca e pupunha. **Ciências e Agrotecnologia.** Lavras, v. 34, n. 4, p. 995 – 1003, 2010. Disponível em: <[HTTP://www.editora.ufpa.br/adm/upload/revist/34-42010-28.pdf](http://www.editora.ufpa.br/adm/upload/revist/34-42010-28.pdf)> . Acesso em: 25 dez 2011.

CASTRO R. A.; Mendes – COSTA M. C.; CASTRO, A. H. F.; CASTRO NETO P.; FRAGA, A. C.; GUIMARÃES, I.; NEVES, N. G. Avaliação Biológica e Atividade Fungitóxica do Óleo Fixo e de Extratos de *Ricinus communis* L. em *Colletotrichum lindemuthianum* In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Varginha, 2005.

CAVALCANTE, M. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; BASTOS, R. R. C.; COSTA, A. C. G.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J.R. Poder calorífico e aumento da cadeia de ésteres etílicos. Congresso Brasileiro de Química. Recife-PE. 2012.

CEOTO, B. O que é que a linhaça tem. Dentro da semente da planta que dá origem ao linho há componentes que equilibram os hormônios femininos e reforçam as defesas do corpo. **Revista saúde**, p. 37 – 40, jan/2000.

CERRATINGA, 2014. Bacuri (*Platonia insignis*) Disponível em: <WWW.cerratinga.org.br> Acesso em: 16/07/2014.

CORREA, M.P. Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas s.l., IBDF, 1931. v.2, il.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, I. F. S.; ZAGONAL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja Usada em Frituras. *Quím. Nova*. v. 23 (4). pp. 531 – 537. 2000.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. I.; RAMPIN M. A. **Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria**. *Revista Química Nova*, V. 32, n 3, p. 776-792, 2009.

DA COSTA, A. B. et al. Determinação de Poder Calorífico no Controle de Qualidade de Combustíveis para Sistemas de Geração de Energia e Aquecimento Industrial. XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Salvador- BA. 2009.

DA SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Tese de Mestrado. Campinas – SP. 2005.

DA SILVA, M. A. A D. **Composição química e avaliação termo-oxidativa do óleo das sementes de *Couroupita guianensis* Aubl. por método de oxidação acelerada**. Tese de Mestrado. João Pessoa – PB. 2011.

DÁSSIE, C. **Dieta alternativa**. Balde Branco. Janeiro 2000.

DE FILLIPIS et al. **Transesterification processes for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content**. JAOCS, Rome, v. 72, n. 11, p. 1399-1404, 1995.

DEMIRBA, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels**. Energy Conversion and Management. Vol. 50, p. 14-34, january. 2009.

DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (2014) Disponível em <portal.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286217> Acesso em 08/04/2014.

DESHPANDE, S. S.; DAMODARAY, S. Food legumes: chemical and technology. **Advances in Cereal Science and Technology**, v. 10, p. 147 – 241, 1990.

DO AMARAL, F. P. et al., Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de fruto de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lodd. Ex Mart) coletada na região de Botucatu, SP. **Energia na agricultura**. ISSN 1808-8759. Botucatu, v.26, n. 1, p. 12 – 10, 2011.

DO NASCIMENTO, L. A. S.; ANGÉLICA, R. S.; DA COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. M. **Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins**. ELSEVIER, Applied Clay Science, v. 51, p. 267-273, 2011.

EART.ESP., 2014. Rio Caraparu. Disponível em: <WWW.eart.esp.br> Acesso em: 15/07/2014.

ECKEY, E. W. Esterification and interesterification. JAOCS, v. 33, p. 575-579, 1956

ELLIS, N.; GUAN, F.; CHEN, F.; POON, C. **Monitoring Biodiesel Production (Transesterification) Using in situ Viscometer**. Chemical Engineering Journal, v. 138, p. 200 – 206, 2008.

- EMBRAPA, 2005. Contribuições da Pesquisa para o Beneficiamento da Castanha-de-Cutia (*Couepia edulis* Prance) e o aproveitamento de seus Resíduos. Disponível em:<WWW.embrapa.br> Acesso em: 16/07/2014.
- E-JARDIM, 2014. *Allantoma lineata/ castanha-ceru*. Disponível em: <WWW.e-jardim.com> Acesso em: 16/07/2014.
- ENCANTOS DO CERRADO, 2014. Babaçu. Disponível em: <encantosdocerrado.com.br> Acesso em:16/07/2014.
- ENCIMAR, J. M.; GONZALES, J. F.; RODRIGUES, J.J.; TEJEDOR, A.; **Energy and Fuels** 2002, 16, 443-450.
- ENDOPLEURA UCHI... 2014. *Endopleura uchi* – uxi. Disponível em: <WWW.availableseeds.com> Acesso em; 16/07/2014.
- ENCIMAR, J. M.; GONZALES, J. F.; RODRIGUES, J.J.; TEJEDOR, A.; **Energy and Fuels** 2002, 16, 443-450.
- FISCHER, G., SCHRATTENHOLZER, L. Global bionergy potencils through 2050. **Biomass & Bionergy**, Pergamon, v. 20, n. 3, p. 151-159, mar., 2001.
- FLICKR, 2014. Pajurá fruit (*Couepia bracteosa*) family chrysobalenaceae. Disponível em: <WWW.flickr.com>. Acesso em: 16/07/2014.
- FLORESTAAGUADONORTE, 2014. Amazonia palmeira mucajá *Acrocoma aculeata* acecaceae. Disponível em: <WWW.florestaaguadonorte.com.br> Acesso em: 14/17/2014.
- FLORESTAAGUADONORTE, 2014. Arecaceae – *Astrocaryum vulgare*. Disponível em: <WWW.florestaaguadonorte.com.br> Acesso em: 14/17/2014.
- FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. v. XXXI – 1974.

- FORUM.AROMA_VITA, 2014. *Astrocaryum murumuru*. Disponível em: <forum.aroma_vita.com.ua> Acesso em: 15/07/2014.
- FRANCK, H. et al., Effects of cultivar and harvesting conditions (age, season) on the texture and taste of boiled cassava roots **Food Chemistry**. Amsterdam, v. 126, n.1, p. 127 – 133, 2011. Disponível em: <[HTTP://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10088](http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10088)> Acesso em: 23 maio 2012. doi: 101016/j. foodchem 2010.10.088.
- FREEDMAN, B.; PRYDE E. H.; MOUNTS T. L. **Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from transesterified Vegetable Oils**. JAOCS, Peoria, v.61, n.10, p.1638-1643, 1984.
- FREIRE, H. 2014. Disponível em: eubemmelhor.com.br/diferença-entre-óleos-virgens-e-óleos-refinados/. Acesso em 27/06/2014.
- FREITAS, J. B.; NAVES, M. M. V. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. **Revista de Nutrição**, v. 23 (2), p. 269 – 279. 2010.
- FRIZON, D. A. et al., (1989) Determinação de Cinzas em Biodiesel do Óleo de Girassol, de Algodão e de Sebo Bovino. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: <sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2389-2.pdf> 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Acesso em 02-05-2013.
- GALVÃO, E. L.; SILVA, D. C. F.; SILVA, J. O.; MOREIRA, A. V. B.; SOUSA, E. M. B. D.; Avaliação do Potencial Antioxidante e Extração Subcrítica do Óleo de Linhaça. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 28. n. 3, p. 551-557, 2008.
- GASPARINE, F. Avaliação e Adaptação das Condições da EM 14103 para Quantificação de Ésteres em Misturas de Biodieseis Etflicos de Soja, Babaçu, Palma e Sebo Bovino. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista – Araraquara – SP. 2010.

GEOGRAFIA EM FOCO, 2009. Disponível em: <WWW.marlivieira.blogspot.com>
Acesso em: 16/07/2014.

GERIS, R; ET. AL **Biodiesel de Soja-Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica**. Revista Química Nova, V. 30, n 5, p. 1369-1373, 2007.

GERPEN V.; SHANKS B.; PRUSZKO R.; Clements D.; Knothe G., **Biodiesel Production Technology**, publicação do National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado (2004).

GOMES, M.S.; MATOS, D.B.; CORREIA, B. M. DE O.; SILVA, G. F. da; PAIXÃO, A. E. A. **Estudo comparativo de modelos estatísticos para redução da viscosidade em mistura de biodieseis de mamona e soja, usando uma metodologia de superfície de resposta**. Exata, v. 8, n. 2, p. 211-218, 2010.

GONZALEZ, F. H. D. & SILVA, S. C. (2003) Introdução à bioquímica clínica veterinária. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 66p.

GROTTA, D. C. C.; LOPES, A.; FURLANI, C. E. A.; SILVA, R. P.; REIS, G. N.; CORTEZ, J. W. Biodiesel etílico de óleo residual de soja: desempenho de um trator agrícola na operação de gradagem. **Acta Scientiarum Technology**, Maringa, v. 30, n. 2, p. 135-138, 2008.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA. S. Feasibility of edible oil vs. non – edible oil VS. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*. 33 (11), 1646 – 1653. 2008.

HARRIS, W. S.,(1999). Nonpharmacologic treatment of hypertriglyceridemia: focus on fish oils. **Clinical Cardiology**. V. 22, (suppl. II): p. 40-3.

HASS, M. J.; MC ALOON, A. J.; YEE, W. J.; FOGLIA, T. A.; Bioresour. Technol. 97, 671. 2006,

- HENMI, T. Synthesis of Hydroxy-Sodalite (“Zeolite”) from Waste Coal Ash. *Soil Science and Plant Nutrition*, v. 33, n. 3, p. 517-521, 1987
- HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. **Biodiesel na Alternative to Conventional Fuel**. *Energy Procedia* Vol. 16, p. 1874-1885, 2012.
- HUI, Y. H. **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**, v. 1. CRC Press, 2006. 1000p.
- IBGE, 2014. Mapa do Município de Santa Isabel do Pará. Disponível em: <WWW.IBGE.GOV.BR> Acesso em:14/07/2014.
- INNIS, S. H. (2003) Perinatal biochemistry and physiology of long-chain polyunsaturated fatty acids. **Journal of the pediatrics**, 143 (4 suppl): SI – 8.
- ISLAM, A.; YAP, Y. H. T.; CHU, C.M.; CHAM, E. S.; **Ravindre, P. Studies on design of heterogeneous catalysts for production**. *Process Safety and Environmental Protection*. January, 2012.
- JMARTINSROCHA, 2014. Açaí. Disponível em: <jmartinsrocha.blogspot.com> Acesso em: 15/07/2014.
- JORGE, I. C. F. A. “Equilíbrio de fases do sistema ternário biodiesel de mamona – etanol – glicerina utilizando a viscosidade como parâmetro para a determinação da composição das fases”. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas – Maceió, 2011.
- KALUPAHANA, N. S.; CLAYCOMBE, K.; STEWART, T.; SIRIWARDHANA, N. ET AL. Eicosapentaenoic acid prevents and reverses insulin resistance in highfat diet – induced obese mice via modulation of adipose tissue inflammation. **J. Nutr** 2010; 140: 1915-22.
- KAY, W. B. **Ind Eng Chem**, v. 28, p. 1014 – 1019, 1936.

- KHALIL, M. ; RAGAB, M.; HASSANIEN, F. R. Some functional properties of oilseed proteins. **Food/Nahrung**, v. 29 (3), p. 275 – 282, 1985.
- KHAN, G. R. SCHEINMAINN, F. Some recent advances in physical methods for analysis and characterization of polyunsaturated fatty acids. *Prog. Chem. Fats Other Lipids*. 15 (1978), 343.
- KINAST, J. A.; TYSON, K. S.; Final report. NREL, Golden, CO, v. 1, p. 53. 2003.
- KNOTHE, G.; *Fuel Process Technol*, 2005. 86. 1059.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KROHL, J, **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press. Champaign, Illinois. 2005
- KNOTHE et al. Propriedades do Combustível. In **Manual do Biodiesel**. 1º edição. Editora Blucher. Curitiba, PR. Brasil. 2008. P. 83-177.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KROHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücker, São Paulo – SP, 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.
- LAJOLO, F. M.; LANFER MARQUEZ, U. M.; FILISETTI COZZI, T. M. C. C.; MCGREGOR, D. I. Chemical composition and toxic compounds in rapeseed (*Brassica napus* L) Cultivars grown in Brasil. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, v. 39 (11), p. 1933 – 1937, 1991.
- LEMÕES, J. S. et al. Teor de óleo, Perfil graxos e índice de iodo de genótipos de pinhão manso cultivados na Embrapa clima temperado. IV reunião técnica de agro energia –

RS. <ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/75451/1/074.pdf> Acesso em:10-04-2014.

LIMA, PAULO CÉSAR RIBEIRO. **O biodiesel e a inclusão social**. Consultoria legislativa da Câmara dos Deputados. Praça dos Três Poderes. Brasília, DF, Brasil, 2004.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L.C.; DA CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova (On line), v.32, p. 1596 – 1608, 2009.

LOPES, A.; SILVA, R. P.; FURLANI, C. E. A.; CASTRO NETO, P.; FRAGA, A. C.; REIS, G. N.; NAGAOKA, A. K. Potencialidade do Biodiesel no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel. Varginha, 2004, Anais. UFLA, 2004. 1 CD. ROM.

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

MALLÉGOL, J.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J.; Dries Influence on the Curing of Linseed Oil. *Prog. Org. Coat.*, v. 39, n. 2-4, p. 107 – 113, 2008.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. Londrina: Embrapa soja, ISSN 1516 – 781x, setembro, 2001.

MANTEROLA, H. B. A.; DUTRA CERDA, E. F.; PONTE, L. A.; SIRLIAN, W. T.; MIRA, W. T. **Valor nutritivo y uso de resíduos hortícolas y agroindustriales em alimentación de ruminantes** In: Simpósio sobre utilização de subprodutos agroindustriais e resíduos de colheita na alimentação de ruminantes, 1992, São Carlos. Anais. São Paulo: Embrapa. 1992. p. 297 – 324.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, p. 1300-1311, August. 2007.

- MARKLEY, K. S.; *Fatty Acids: Their Chemistry and Physical Properties*. New York: Interscience, 1947. 668 p.
- MARQUES, M. V. et al. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Analytica**, São Paulo, n. 33, p. 72 – 87, fev/mar. 2008.
- MARTIN, A. C.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. (2006). Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6. Importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, Nov/dez, campinas, 19, 761-770.
- MARTINES, E. (2007) **Serviços Brasileiro de Respostas Técnicas – Especificações do Biodiesel**. Disponível em: WWW.sbrt.ibict.br/upload/sbrt_2378.pdf> TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná. Acesso em:18-04-2013.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U. ; ERRAZU, A. F. Renewable and Sustainable. *Energy Review*, II, 1300 (2007).
- MASTERS C. (1996). n-3 Fatty acids and the peroxisome. *Mol Cell Biochem.*; Scientific Review Committee.**Nutrition**, 165, 83-93.
- MEHER, L. C.; NAIK, S. N.; DAS L. M. **Methanolysis of Pongamia pinnata (Karanja) oil for Production of Biodiesel**. *Journal of Scientific & Industrial Research*, New-Delhi, vol.63, 913-918, 2004.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK S. N.; **Renewable and sustainable Energy Reviews** 2006, 10, 248-268.
- MERRIL, A. L.; WATT, B. K.; *Energy Value of Foods: Basis and Derivation*, Revised U. S. Department of Agriculture, Agriculture Handbook 1973. Disponível em http://www.nal.usda.gov/fric/food_comp/data/classics/index.html.

- MEU CANTINHO VERDE, 2011. Como fazer mudas de Abricó-de-macaco (*Couroupita guineensis*). Disponível em: <WWW.plantas-ornamentais.blogspot.com> Acesso em: 16/07/2014.
- MODI, M. K.; REDDY J. C. R.; RAO, B. V. S. K.; PROSAD, R. B. N.; **Bioresource Technology**. 2007, 98, 1260-1264.
- MONTEIRO, K. F. G.; SILVA, A. R. F.; SOUZA, C. T.; CONCEIÇÃO, E. R. ; PALHETA, R. P. O cultivo do dendê como alternativa de produção para a agricultura familiar e sua inserção na cadeia do biodiesel no Estado do Pará. 2006. Disponível em :[HTTP://WWW.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/cultivo_dende.pdf](http://WWW.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/cultivo_dende.pdf) Acesso em 28/07/2010.
- MORAES, L. R. B.; GUTJAHR, E. Química de Oleaginosas – Valorização da biodiversidade Amazônica. Brasília – DF, 2009. Disponível em: <comunidades.mda.gov.br/0/4070820> Acesso em 06/05/2014.
- MORETTO, E. ; FETT, R. **Óleos e gorduras Vegetais: Processos e análises**. 2. Ed. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.
- MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.
- NG, E. C.; DUNFORD, N. T.; CHENAULT, K. Chemical characteristics and volatile profile of genetically modified peanut cultivars. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 106 (4), p. 350 – 356, 2008.
- NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PILKANA, R. S. Immobilised *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 769 – 777, 2005.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. **JAACS**, vol. 74, n.11, p. 1457 – 1463, 1997.

NWOKOCHA, L. M. et al., A comparative study some properties of cassava (*Manihot esculenta* Crautz) and cocoyam (*Colocasia esculenta* Linn) starches. Carbohydrate polymers, Barking, v. 76, n. 3, p. 362-367, 2009. Disponível em: <[HTTP://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.034](http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.034)> Acesso em: 28 dez 2011. Dói: 10.1016/jcarbpol 12008.10034.

OEXTENSIONISTA.BLOGSPOT, 2014. *Mauritia flexuosa* e *M. vinifera*, Buriti é casa, comida e tecnologia. Disponível em: <oextensionista.blogspot.com> Acesso em: 14/07/2014.

ORDÓÑEZ, J. A. et. al. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. V. 1. Porto Alegre: ARTMED, 2005.

PARASITICPLANTS, 2014. Curupira – *Curupira tefeensis*. Disponível em: <WWW.parasiticplants.siu.edu> Acesso em: 16/07/2014.

PERRY, R. H.; GREEN, W. D. Perry's chemical engineers' handbook, 8 th edition. 2007.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia. Oficina** Gráfica da Revista da Veterinária, Belém, 129p. 1941.

Pesquisa transforma cupuaçu... 2014 em bebida. Disponível em: <WWW.acritica.uol.com.br> Acesso em: 16/07/2014.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia. Oficina**, led., ver. E atual, Belém: Musel Paraense Emílio Goeldi; Brasília, 334 p. 2009.

PLATER, M. J. ; SILVA, B. D.; GELBRICH, T.; HURSTHOUSE, M. B.; HIGGITT, C. L.; SAUNDERS, D. R.; The Characterisation of Lead Fatty Acid Soaps in 'Protrusions' in Aged Truditional Oil Paint. Polyhedron, v. 22, n. 24, p. 3171-3179, 2003.

PRADO E SILVA, O, 2014. Brasil – Coisas do Brasil – flora – Frutos do Brasil. Disponível em: <WWW.pu3yka.com.br> Acesso em: 16/07/2014.

PT.WIKIPEDIA, 2014. Pupunha (*Bactris gasipaes*). Disponível em: <PT.wikipedia.org> Acesso em:14/07/2014.

RAMOS, L. P. et al., Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista biotecnologia e desenvolvimento, São Paulo, v. 31, jul./dez., 2003.

RAYMOND, J.; INQUELLO, V.; AZANZA, J. L. The sees proteins of sunflower: comparative studies of cultivars. Phytochemistry, v. 30 (9), p. 2849 – 2856, 1991.

REVISTAESCOLA, Disponível em: <revistaescola.abril.com.br/geografia/pratica_pedagógica/questão_energia_brasil_mundo.507241.shtml> Acesso em:14/07/2014.

REZENDE, M. J. C. Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel. Rio de Janeiro, 2006, Tese de Doutorado em Eng. Química. Instituto de Química da universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: [HTTP://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraform.do?select_action=&co_obra=147416](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraform.do?select_action=&co_obra=147416). Acesso em: 6 fev. 2014.

RIBEIRO, A. F. **Avaliação química e toxicológica do óleo graxo de *Plukenetia polyadenia* Mull. Arg. (Euphorbiaceae)**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2005.

RIBEIRO, A. F.; MAIA, J. G.; FURTADO, M. B.; LIMA, A. H.; PEREIRA, M. W. Caracterização Físico-Química de *Onphalea diandra* Euphorbiaceae. 48º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro. 2008.

RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo; H Rittner, 1996, 559p.

- ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia e Farmacobiotechnologia**. São Paulo, Editora Premier, 1997.
- RODRIGUES, M. I.; Lemma, A. F., Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos, 2a. Ed., Campinas – SP, 2009.
- RODRIGUES, R. Biodiesel na Amazônia. Folha de São Paulo. São Paulo. 2008. Disponível em: WWW. Folha UOL.com.br/fsp/dinheiro/fi0501200803.htm. Acesso em 20/06/2014.
- RODRIGUES, R. M. A flora da Amazônia – Belém: CEJUP, p. 462, 1989.
- RODRIGUES, S. F. Alternativas econômicas – Preços da ração forçam o produtor a buscar novos alimentos ao criatório. Revista agroamazônia. v.1, n. 11, p. 49 – 52, fev. 2003. Entrevista.
- SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica Oxidativa e Misturas Binárias**. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação, Universidade Federal da Paraíba, Dezembro, 2008.
- SANTOS, S. C. A. **Síntese de zeólitas A e 5A a partir de caulim**: uma comparação dos métodos de síntese estático e dinâmico. 2011, 112p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará, UFPA, Belém, 2011.
- SALEM JR. N. (1999) Introduction to polynsaturated fatty acids. **Backgrounder**, 3, 1-8.
- SCHLOSSER, J. F.; Camargo, M. N.; Machado, P. R. M. Comportamento de um motor de ignição por compressão trabalhando com óleo Diesel e gás natural. Eng. Agric. Vol. 24 no 3 Jaboticabal sept/Dec 2004.
- SCHMIDT, M. A. (2000) Gorduras inteligentes. Tradução de Dirceu Henrique Pereira. São Paulo – SP. Editora Roca LTDA, p. 221.

SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. N.; **Energy and Fuels** 2004, 18, 154-159.

SHAHIDI, F. **Quality Assurance of Fats and Oils** In: SHAHIDI F (org) Dailey's Industrial Oil & Fat Products. 6* Ed. V.1. John Wiley & Son. New York. p.566-576, 2005.

SHAW, J. N.; Garret, J. W.; Sorensen, S. D.; A Comparison of Several Methods for Determination of Non-Oil Constituents of Row linseed Oil. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 29, n. 3, p. 99 – 103, 1952.

SHIEH, C. J.; LIAO, H. F.; LEE, C. C.; **Bioresource Technology**. 2003, 88, 103-106.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. **Análise de Alimentos. Métodos Químicos e Biológicos**. 3. ed. Viçosa: Editora UFV- Universidade Federal de Viçosa, 2002.

SILVEIRA, B. I. **Produção de biodiesel. Análise e Projeto de Reatores Químicos**. 1^a Ed., São Paulo: Ed. Biblioteca 24 horas, 2011.

SIMOPOULOS, A. P., LEAF, A., SALEM, N. (1999) Essential and recommended dietary intakes for Omega-6 and Omega-3 fatty acids. **Annals of Nutrition and Metabolism**, 43,127-30.

SIMOPOULOS, A. P.(2000). Symposium: role of poultry products in enriching the human diet with n-3 PUFA: human requirement for n-3 polyunsaturated fatty acids. **Poultry Science**, savoy. 79, 961- 970.

SIQUEIRA, J. S. **Influência da granulometria do carvão mineral em caldeiras de leite fluidizado circulante**. 2008, 90p. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto Tecnológico. Universidade Federal do Pará, UFPA, Belém, 2008.

SISTEMA FIEG, 2014. Biodiesel para investidores. Disponível em: <WWW.sistemafieg.org.br> Acesso em: 22/07/2014.

SMITH, D. Dossiê terra – O Estado do Planeta. National Geographic – Ed. Abril. Atlas da Situação Mundial, Cia Editota Nacional, 2010.

SMITH, W. L. (1992). Prostanoid biosynthesis and mechanism of action **American Journal Physiological**, 263, 181-91.

SOUZA, G. Impactos da adição de biodiesel no motor ciclo diesel. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba – Tecnologia em Biocombustíveis. Trabalho de conclusão de curso. 2010.

SPITER V, MARX F, MAIA JGS, PFEILSTICKER K. *Curupira tefeensis* (Olacaceae) – a rich source of very long chain fatty acids. Fat. Sci. Food Technol., 92:165-168, 1990.

SPITER V, MARX F, MAIA JGS, PFEILSTICKER K. **Identitication of conjugated fatty acids in the seed oil of *Aioa edulis* (Prance) syn *Couepia edulis*(Chrysobalanaceae).** JAOCS, 68: 183-189, 1991a.

SPITER V, MARX F, MAIA JGS, PFEILSTICKER K. **Occurrence of conjugated fatty acids in the seed oil of *Couepia longipendula* (Chrysobalanaceae).** JAOCS, 68:440-441, 1991b.

SPITER V, MARX F, MAIA JGS, PFEILSTICKER K. *Curupira tefeensis* II. **Occurrence of acetylenic fatty acids.** Fat Sci. Technol., 93: 169-174, 1991c.

SPITER V, MARX F, MAIA JGS, PFEILSTICKER K. **Occurrence of α -eleostearic acid in the seed oil of *Parinari montana* (Chrysobalanaceae).** Fat. Sci. Technol., 94: 58-60, 1992

SUAREZ, P. A. Z.; ABREU, F. R. A.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H. WOLF, C. **Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols.** Journal of Molecular Catalysis A: chemical. V. 209, Issues 1 -2, p. 29 – 33, Fev/2004.

SZKLO, A. S; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia.** 3ª Ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro. Interciência, 2008.

TAKAHASHI, N. S. Importância dos ácidos graxos essenciais. Instituto de Pesca, 2005.
Disponível em: <WWW.pesca.sp.gov.br/arquivo/texto_pq_Neusa_site_IP%C3%81cidosGraxos.doc> Acesso em: 04/04/2014.

TECBIO. Disponível em: <[HTTP//WWW.tecbio.com.br/biodieselnobrasil](http://WWW.tecbio.com.br/biodieselnobrasil)> acessado em 05.04.2012.

TEMPERINE J. A., 2009. Informativo sobre temas detectados na mídia no campo de tintas – polímeros – solventes – minerais – aditivos. Jatiforma, p.2. Disponível em: <quimilux.com.br/jat_0402.pdf> acessado em 08 de abril de 2014.

VAN DEN BERG, J. D. J.; VAN DEN BERG, K. J.; BOON, J. J.; Identification of Non-cross-linked compound in Methanolic Extracts of Cured and Aged Linseed Oil-Based Paint Films Using Gas Chromatography – Mass Spectrometry. J. Chromatogr. A v. 950, p. 195 – 211, 2002.

VICENTE G.; MARTINEZ M.; ARACIL J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** Bioresource Technol.,92: p.297-305, 2004.

VISENTAINER, J. V.; SALDANHA, T.; BRAGAGNOLO, N. et al. Relação entre teores de colesterol em filés de tilápias e níveis de óleo de linhaça na ração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** v. 25, n. 2, p. 310-314, 2005.

XAVIER, W. K. S. **Aproveitamento de recursos naturais da biodiversidade amapaense: Óleo fixo do piquiá (*Caryocar villosum* (Aubl) PERS.) como anti-inflamatório tópico.** Tese de Mestrado. Macapá – AP. 2011.

YEHUDA S., RABINOVITZ S., CARASSO R. L., NOSTOFISKY D. L. (2002). The role of polynsaturated fatty acids in restoring the aging neuronal membrane. **Neurobiology of Aging**, 23 (5): 843-53.

YUI, S. & YEH, S. (2013) Diesel de dendê pode ser mais poluente que o de petróleo, alerta estudo. Instituto de Estudo de Transporte da Universidade da California. Disponível em: <WWW.bbc.co.uk/portuguese> acesso em 06/02/2014

ZHOW, W.; KONAR, S.K.; BOOCOOK, D. G.V.; journal of the American Oil Chemists Society, 2003, 80, 367-71.

APÊNDICE A

**DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA EXTRAÇÃO DOS ÓLEOS
DE COMADRE-DE-AZEITE E COMPADRE-DO-AZEITE POR
PRENSAGEM, SOLVENTE E MISTA.**

Apêndice A

Tabela A. 1: Rendimento da extração por prensagem – comadre-do-azeite.

COMADRE-DO-AZEITE			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	599,9	348,6	58,10
02	549,6	311,9	56,70
03	607,7	330,7	54,40
04	822,9	447,9	54,40
05	620,2	355,2	57,20
		Rendimento médio	56,16

Tabela A. 2: Rendimento da extração por prensagem – compadre-do-azeite

COMPADRE-DO-AZEITE			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	595,0	226,1	38,00
02	602,0	225,7	37,50
03	614,5	232,8	37,90
04	590,0	219,4	37,20
05	592,4	221,5	37,40
		Rendimento médio	37,60

Tabela A 3: Rendimento da extração por solvente – comadre-do-azeite.

COMADRE-DO-AZEITE			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	10,1	5,9	58,41
02	10,5	6,5	61,90
03	10,2	6,6	64,70
		Rendimento médio	61,63

Tabela A.4: Rendimento da extração por solvente – compadre-do-azeite.

COMPADRE-DO-AZEITE			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	10,7	4,0	37,38
02	10,9	4,1	37,61
03	10,8	5,0	46,29
		Rendimento médio	40,42

Tabela A.5: Rendimento da extração por prensagem – comadre-do-azeite.

COMADRE-DO-AZEITE (prensagem)			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	330,3	184,9	55,9
da torta(g)	127,7		Massa

Tabela A.6: Rendimento da extração por solvente da torta – comadre-do-azeite.

COMADRE-DO-AZEITE (solvente)			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	25,8	4,3	16,6
02	25,1	4,2	16,7
03	25,4	4,1	16,1
04	25,5	4,2	16,4
		Rendimento médio	16,4

Tabela A.7: Rendimento da extração mista – comadre-do-azeite.

COMADRE-DO-AZEITE	
Tipo de extração	Rendimento (%)
Prensagem	55,9
Solvente	16,4
Total	72,3

Tabela A.8: Rendimento da extração por prensagem – compadre-do-azeite.

COMPADRE-DO-AZEITE (prensagem)			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	1480,0	554,0	37,4
Torta(g)	893,6		

Tabela A.9: Rendimento da extração por solvente da torta – compadre-do-azeite.

COMPADRE-DO-AZEITE (solvente)			
Amostra	Massa da amostra (g)	Massa do óleo (g)	Rendimento (%)
01	51,1	7,4	14,4
02	50,3	9,6	19,0
03	51,1	8,9	17,4
04	51,0	7,5	14,7
Rendimento médio			16,3

Tabela A.10: Rendimento da extração mista – compadre-do-azeite.

COMPADRE-DO-AZEITE	
Tipo de extração	Rendimento (%)
Prensagem	37,4
Solvente	16,3
Total	53,7

APÊNDICE B

CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COMPADRE- DO-AZEITE

CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO

Apêndice B

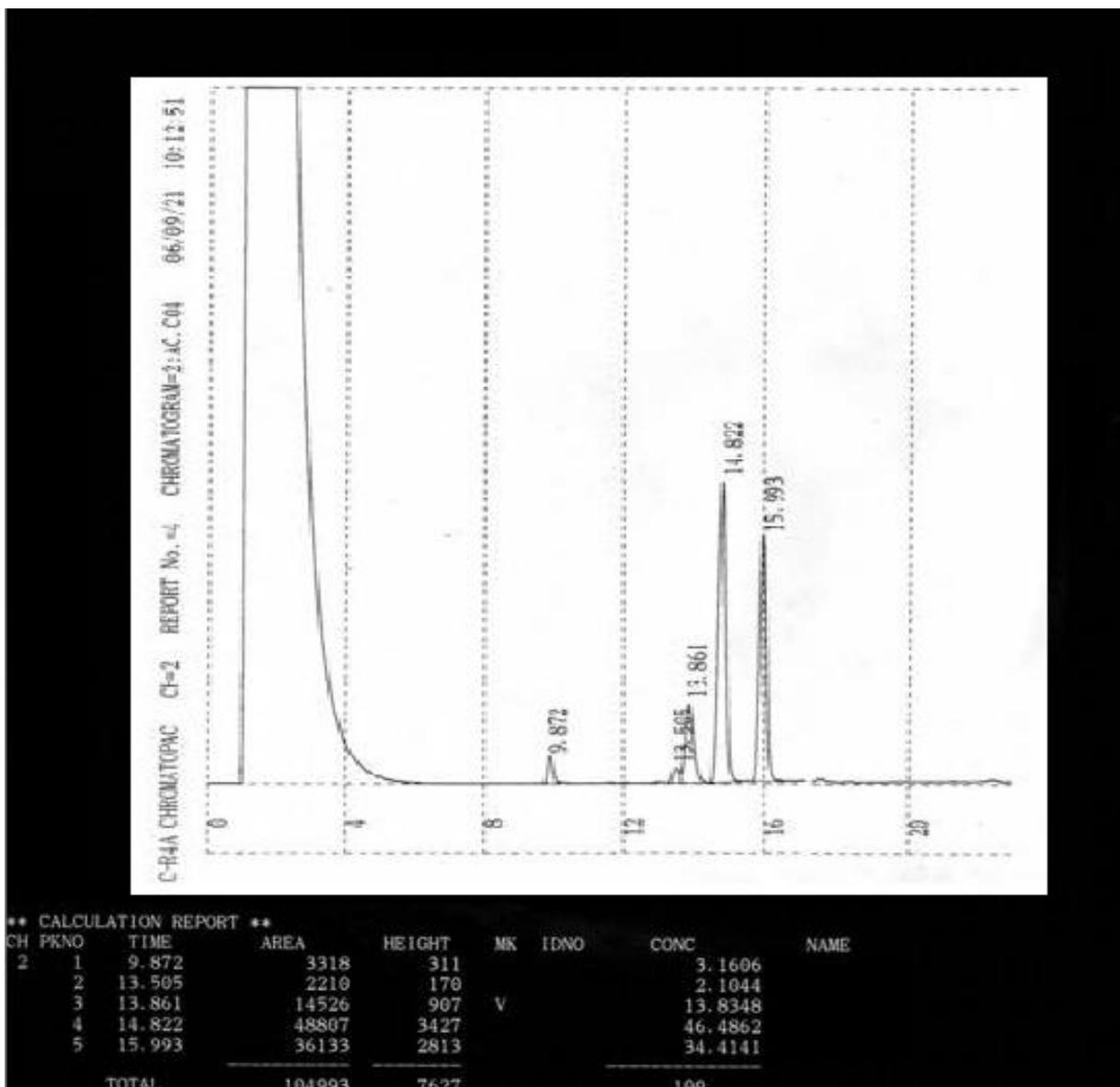


Figura B.1. Cromatograma do óleo esterificado de compadre-do-azeite.

Tabela B.1 Composição em ácidos graxos do óleo de compadre-do-azeite

Compadre-do-azeite					
Ácido graxo	Fórmula	tempo	área	altura	Composição (%)
Palmítico (16:0)	$C_{16}H_{32}O_2$	9,872	3318	311	3,1606
Estearico (18:0)	$C_{18}H_{36}O_2$	13,505	2210	170	2,1044
Oléico (18:1)	$C_{18}H_{34}O_2$	13,861	14526	907	13,8348
Linoléico (18:2)	$C_{18}H_{32}O_2$	14,822	48807	3427	46,4862
Linolênico (18:3)	$C_{18}H_{30}O_2$	15,993	36133	2813	34,4141
TOTAL			104993	7627	100

Tabela B.2 Dados de densidade, massa molecular e composição – compadre-do-azeite

Compadre-do-azeite				
Ácido graxo	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Composição (%)
Palmítico (16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	0,853	3,16
Estearíco (18:0)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	0,847	2,10
Oléico (18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	0,895	13,83
Linoléico (18:2)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,44	0,900	46,48
Linolênico (18:3)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,43	0,924	34,41

-Cálculo da massa molecular média dos ácidos graxos.

$$1/M = \sum w_i/\mu_i, \quad \text{onde } w_i = m_i/m_t \text{ (fração mássica)}$$

$$1/M = 0,0316/256,42 + 0,0210/284,48 + 0,1383/282,46 + 0,4648/280,44 + 0,3441/278,43$$

$$M = 279,56 \text{ g/mol.}$$

-Cálculo da massa molecular média dos ésteres.

Baseando-se nas estruturas do ácido e éster metílico, temos:

$$M_{\text{éster}} = 279,56 + (C + 2.H), \quad \text{onde } C = 12,01 \text{ (massa molecular do carbono)}$$

$$H = 1,008 \text{ (massa molecular do hidrogênio)}$$

$$\text{Temos, } M_{\text{éster}} = 293,58 \text{ g/mol}$$

-Cálculo da densidade média dos ésteres.

$$1/\rho_{\text{éster}} = \sum w_i/\rho_i$$

$$1/\rho_{\text{éster}} = 0,0316/0,853 + 0,0210/0,847 + 0,1383/0,895 + 0,4648/0,900 + 0,3441/0,924$$

$$\rho_{\text{éster}} = 0,9049 \text{ g/cm}^3$$

-Cálculo da massa molar média do óleo (triglicerídeo).

Baseando-se na estrutura do triglicerídeo, temos.

$$M_{\text{trig.}} = 3M + 3C + 2H$$

$$M_{\text{trig.}} = 3 \cdot 279,56 + 3 \cdot 12,01 + 2 \cdot 1,008$$

$$M_{\text{trig.}} = 876,72 \text{ g/mol.}$$

Tabela B.3 valores tabelados e experimentais (massa molecular e densidade) do Óleo, metanol, éster e glicerol.

	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Compadre-do-azeite	876,72	0,9186
Metanol	32,04	0,7900
Éster metílico	293,58	0,9049
Glicerol	92,00	1,2600

Para 100ml de óleo de compadre-do-azeite, temos

$$\rho_{\text{óleo}} = m/V \text{ onde } m = 100 \cdot 0,9186$$

$$m = 91,86 \text{ g}$$

$$n^0 \text{ moles} = m/M \quad \text{temos, } n^0 \text{ moles} = 91,86/876,72$$

$$n^0 \text{ moles} = 0,1048 \text{ moles}$$

Pela estequiometria da reação de transesterificação, em n⁰ de moles, temos a Tab

B.4

Tabela B.4 Estequiometria – n⁰ de moles - compadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+	Álcool Metílico	↔	Éster Metílico	+	Glicerol
Esteq.	1		3		3		1
Entra	0,1048		0,3144				
Reage	0,1048		0,3144				
Produz					0,3144		0,1048
Final					0,3144		0,1048

-Em massa (g), temos a Tab. B.5.

Tabela B.5 Estequiometria – massa - compadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	91,88	10,07		
Reage	91,88	10,07		
Produz			92,30	9,64
Final			92,30	9,64

- E os cálculos em volume (ml), temos a Tab.B.6.

Tabela B.6 Estequiometria – volume - compadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	100,00	12,74		
Reage	100,00	12,74		
Produz			102,00	7,65
Final			102,00	7,65

CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO DO ÓLEO

$$M = 42,078 n - 6,048 L + 134,042$$

Massa molecular média do triglicerídeo simples (ácido oleico).

$$M = 42,078 \times 18 - 6,048 \times 1 + 134,042$$

$$M = 885,398$$

Massa molecular média do triglicerídeo simples (ácido linoléico).

$$M = 42,078 \times 18 - 6,048 \times 2 + 134,042$$

$$M = 879,350$$

Massa molecular média do triglicerídeo simples (ácido linolênico).

$$M = 42,078 \times 18 - 6,048 \times 3 + 134,042$$

$$M = 873,302$$

Cálculo do índice de iodo do óleo de compadre-do-azeite.

$$II = 76152 (x_1 L_1 / M_1) + (x_2 L_2 / M_2) + \dots$$

$$II = 76152 [(0,1383 \times 1 / 885,39) + (0,4648 \times 2 / 879,35) + (0,3441 \times 3 / 873,3)]$$

$$II = 182,3 \text{ g I}_2/100\text{g}$$

APÊNDICE C

CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ESTEQUIOMETRIA REACIONAL DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE COMADRE-DO- AZEITE

CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO

Apêndice C

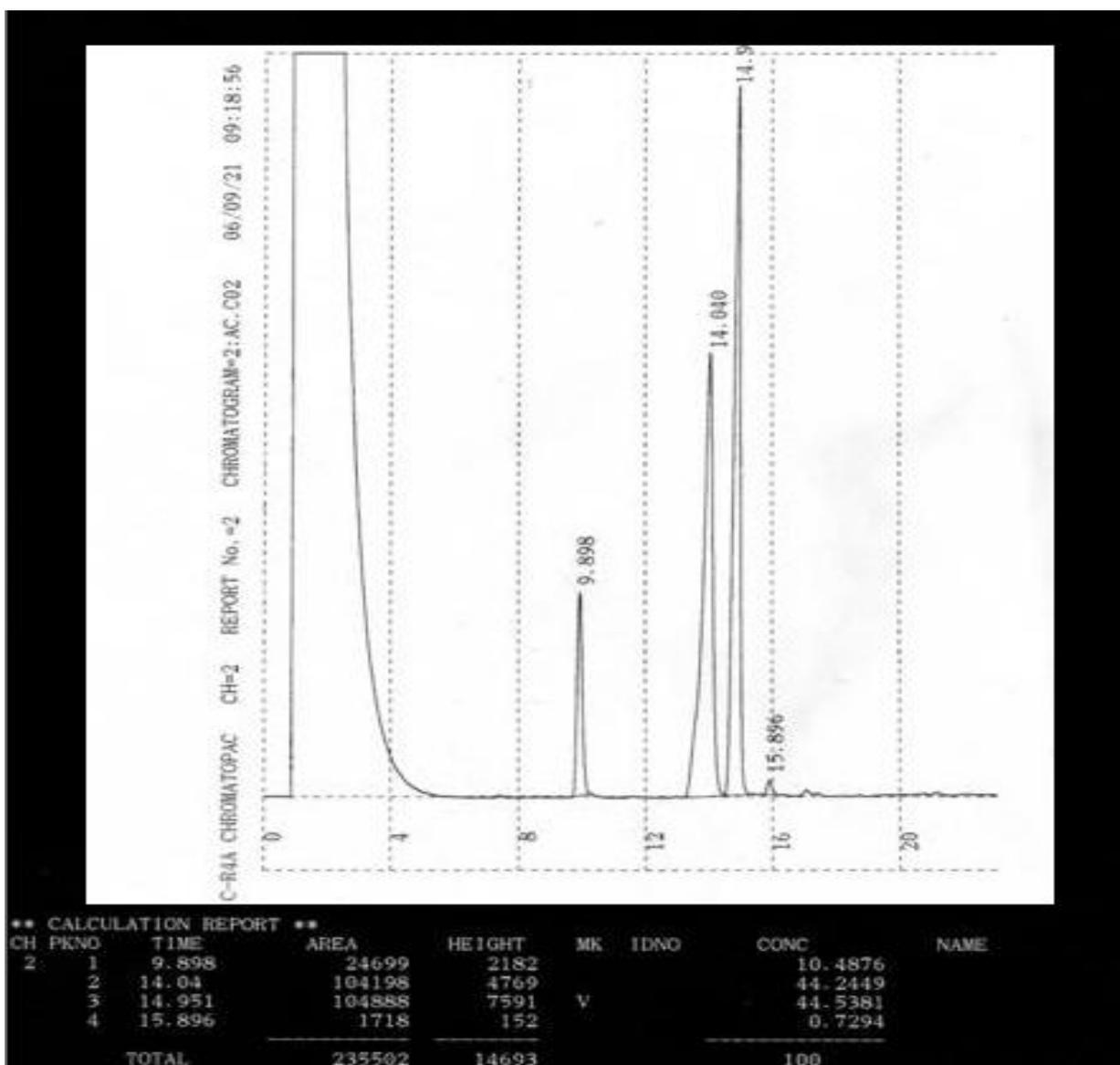


Figura C.1 Cromatograma do óleo esterificado de comadre-do-azeite.

Tabela C.1 Composição em ácidos graxos do óleo de comadre-do-azeite

Comadre-de-azeite					
Ácido graxo	Fórmula	Tempo	Área	Altura	composição (%)
Palmítico (16:0)	$C_{16}H_{32}$	9,898	24699	2182	10,4876
Oléico (18:1)	$C_{18}H_{34}$	14,04	104198	4769	44,2449
Linoléico (18:2)	$C_{18}H_{32}O_2$	14,951	104888	7591	44,5381
Linolênico (18:3)	$C_{18}H_{30}O_2$	15,896	1718	152	0,7294
TOTAL			235502	14693	100

Tabela C.2 Dados de densidade, massa molecular e composição – comadre-do-azeite

Comadre-do-azeite				
Ácido graxo	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	composição (%)
Palmítico (16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	0,853	10,48
Oléico (18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46	0,895	44,24
Linoléico (18:2)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,44	0,900	44,53
Linolênico (18:3)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,43	0,924	0,72

- Cálculo da massa molecular média dos ácidos graxos.

$$1/M = \sum W_i/M_i \quad \text{onde, } w_i(\text{fração mássica})=m_i/m_t$$

$$1/M = 0,1048/256,42 + 0,4424/282,46 + 0,4453/280,44 + 0,0072/278,43$$

$$M = 278,94 \text{ g/mol}$$

- Cálculo da massa molecular média dos ésteres Metflicos.

$$M_{\text{éster}} = M + (C + 2.H) \quad \text{onde, C é massa molecular do carbono}$$

$$H \text{ é massa molecular do hidrogênio}$$

$$M_{\text{éster}} = 278,94 + 14,026$$

$$M_{\text{éster}} = 292,96 \text{ g/mol}$$

- Cálculo da densidade média dos ésteres.

$$1/\rho_{\text{éster}} = \sum W_i/\rho_i$$

$$1/\rho_{\text{éster}} = 0,1048/0,853 + 0,4424/0,895 + 0,4453/0,900 + 0,0072/0,924$$

$$\rho_{\text{éster}} = 0,8932 \text{ g/cm}^3$$

- Cálculo da massa molar média do óleo.

$$M_{\text{óleo}} = 3.M + 3.C + 2.H$$

$$M_{\text{óleo}} = 3. 278,94 + 3. 12,01 + 2. 1,008$$

$$M_{\text{óleo}} = 874,86 \text{ g/mol}$$

- Dados para os cálculos estequiométricos (Tab. C.3).

Tabela C.3 valores tabelados e experimentais (massa molecular e densidade) do Óleo, metanol, éster e glicerol

	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Comadre-do-azeite	874,86	0,9139
Metanol	32,04	0,79
Éster Metílico	292,96	0,8932
Glicerol	92,00	1,260

Para 100ml de óleo de comadre-do-azeite, temos

$$\rho_{\text{óleo}} = m/V \text{ onde } m = 100 \cdot 0,9139$$

$$m = 91,39 \text{ g}$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = m/M \quad \text{temos, } n^{\circ} \text{ moles} = 91,39/874,86$$

$$n^{\circ} \text{ moles} = 0,1044 \text{ moles}$$

Pela estequiometria da reação de transesterificação, em n^o de moles, temos a Tab C.4.

Tabela C.4 Estequiometria – comadre-do-azeite

	Triglicerídeo	+ Álcool Metílico	↔ Éster Metílico	+ Glicerol
Esteq.	1	3	3	1
Entra	0,1044	0,3132		
Reage	0,1044	0,3132		
Produz			0,3132	0,1044
Final			0,3132	0,1044

CÁLCULO DO ÍNDICE DE IODO DO ÓLEO

$$M = 42,078 n - 6,048 L + 134,042$$

Massa molecular média do triglicerídeo simples (ácido oleico).

$$M = 42,078 \times 18 - 6,048 \times 1 + 134,042$$

$$M = 885,398$$

Massa molecular média do triglicerídeo simples (ácido linoléico).

$$M = 42,078 \times 18 - 6,048 \times 2 + 134,042$$

$$M = 879,350$$

Massa molecular média do triglicerídeo simples (ácido linolênico).

$$M = 42,078 \times 18 - 6,048 \times 3 + 134,042$$

$$M = 873,302$$

Cálculo do índice de iodo do óleo de comadre-do-azeite.

$$II = 76152 (x_1 L_1 / M_1) + (x_2 L_2 / M_2) + \dots$$

$$II = 76152 [(0,44 \times 1 / 885,39) + (0,44 \times 2 / 879,35) + (0,007 \times 3 / 873,3)]$$

$$II = 115,75 \text{ g I}_2/100\text{g}$$

ANEXO A

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

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; e 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/m³, 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/m³, 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

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 ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /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			

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, no uso de suas atribuições, tendo em vista o disposto no art. 8º e nos seus incisos I e XVIII da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e com base na Resolução de Diretoria nº 114, de 8 de fevereiro de 2011, considerando que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis, em todo o território nacional; considerando que cabe à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis; considerando o interesse do governo de incrementar a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional; considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define os Biocombustíveis como os combustíveis derivados de biomassa renovável para, dentre outras utilizações, uso em motores a combustão interna; considerando o percentual obrigatório de adição do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível à gasolina; considerando a Resolução ANP nº 9, de 1º de abril de 2009, que amplia a nomenclatura do álcool etílico combustível para álcool etílico combustível ou etanol combustível; e considerando ser essencial a adoção de dispositivos regulatórios que evitem a comercialização de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível como álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, com vistas a reprimir práticas fraudulentas no mercado, resolve:

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, as especificações do álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e do álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializem o produto em todo o território nacional.

Art. 2º Fica vedada a comercialização de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível que não se enquadrem nas especificações estabelecidas no Regulamento Técnico nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

Das Definições

Art. 3º Para efeito desta Resolução define-se:

I - Amostra-testemunha: amostra representativa de produto caracterizado por um Certificado da Qualidade, Boletim de Conformidade ou Boletim de Análise;

II - Boletim de Análise: documento utilizado para composição do Certificado da Qualidade e do Boletim de Conformidade, que contempla análise completa ou parcial da qualidade do produto a ser comercializado, emitido por laboratório pertencente ao agente econômico ou contratado por este;

III - Boletim de Conformidade: documento emitido pelo distribuidor, cujos resultados das características analisadas deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

IV - Certificado da Qualidade: documento que comprova o atendimento do produto comercializado às especificações constantes desta regulamentação, emitido pelo fornecedor de etanol, firma inspetora, no caso de importação de etanol combustível, ou fornecedor de corante;

V - Distribuidor: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, etanol combustível, biodiesel e outros combustíveis automotivos;

VI - Etanol combustível: combustível destinado ao uso em motores Ciclo Otto e que possui como principal componente o etanol, especificado sob as formas de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e de álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, produzido e/ou comercializado pelos agentes econômicos, conforme regulamentação da ANP;

VII - Etanol anidro combustível (EAC): álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível destinado ao distribuidor para compor mistura com gasolina A na formulação da gasolina C, em proporção definida por legislação aplicável, devendo ser comercializado conforme especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

VIII - Etanol hidratado combustível (EHC): álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível destinado à venda no posto revendedor para o consumidor final, conforme especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

IX - Corante: produto registrado na ANP e fornecido por fornecedor de corante, que confere coloração laranja ao etanol anidro combustível com intuito de diferenciá-lo do etanol hidratado combustível, especificado segundo a Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, que confere coloração laranja ao etanol anidro combustível;

X - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, nos termos de Resolução aplicável, sem vínculo societário ou econômico direto ou indireto com agentes que exerçam atividade regulada ou autorizada pela ANP, e que não exerça a representação de agentes que comercializem produtos regulados, para realização de atividades de

controle da quantidade e da qualidade de produtos indicados pela ANP, e de adição de marcador aos produtos de marcação compulsória e de corante ao etanol anidro combustível, conforme regulamentos da ANP;

XI - Fornecedor de corante: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP e responsável pelo registro do corante para o etanol anidro combustível;

XII - Produtor: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP para as atividades de produção e comercialização de etanol combustível, conforme Resolução ANP nº 43, de 22 de dezembro de 2009, ou regulamento que venha a substituí-la;

XIII - Fornecedor de etanol: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, cadastrada na ANP conforme Resolução ANP nº 43, de 22 de dezembro de 2009, ou regulamento que venha a substituí-la, que não seja enquadrado como importador;

XIV - Importador: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, que adquire etanol combustível exclusivamente do mercado externo para comercialização no mercado interno;

XV - Navegação de cabotagem: navegação realizada entre portos ou pontos do território brasileiro, que utiliza a via marítima ou esta e as vias navegáveis interiores;

XVI - Amostragem em fluxo contínuo: amostragem em linhas que contém produto em movimento ou em tanques de armazenagem com carga contínua;

XVII - Amostragem em produto segregado: amostragem em produto estocado no tanque de armazenagem sem que nova carga seja recebida;

XVIII - Transportador aquaviário: pessoa jurídica, constituída sob as leis brasileiras, que tenha por objeto o transporte aquaviário, que detenha Autorização de Operação para Empresa Brasileira de Navegação emitida pela Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAQ) para operar na navegação de cabotagem e que atenda as normas e regulamentos estabelecidos pela Autoridade Marítima Brasileira;

(Nota)

XIX - Transportador dutoviário: pessoa jurídica ou consórcio de empresas, constituídas sob as leis brasileiras, que operem instalações dutoviárias de transporte ou transferência;

XX - Volume certificado: quantidade de produto caracterizada por um Certificado da Qualidade;

Do Fornecedor de Etanol e do Importador

Art. 4º O fornecedor de etanol e o importador ficam obrigados a garantir a qualidade do etanol combustível a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos nas

especificações constantes do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 1º No caso da importação de etanol combustível, a emissão do Certificado da Qualidade deverá ser realizada por firma inspetora contratada pelo importador, conforme regulamentação aplicável, o que não exclui a responsabilidade do importador sobre a qualidade do produto.

§ 2º Nos casos em que o fornecedor de etanol não adquirir produto físico em suas instalações no ato de comercialização, a garantia da qualidade e a emissão do Certificado da Qualidade caberão ao produtor responsável pelo armazenamento e entrega do etanol combustível.

§ 3º Os agentes econômicos tratados no § 2º serão co-responsáveis pela qualidade do produto e a identificação das partes nos documentos da qualidade é obrigatória.

§ 4º Após a emissão do Certificado da Qualidade, o fornecedor de etanol e o importador deverão manter o produto especificado.

§ 5º O produto somente poderá ser liberado para a entrega após análise e a emissão do respectivo Certificado da Qualidade.

§ 6º Para o produtor, quando a certificação do etanol combustível for realizada a partir de amostragem em fluxo contínuo, a emissão do Certificado da Qualidade deverá ser realizada em intervalos máximos de 12 horas, considerando o Volume Certificado a quantidade de produto transferida entre dois instantes de amostragem.

§ 7º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados dos ensaios de determinação das características especificadas com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

II - a data e a hora da amostragem do produto para emissão do Certificado da Qualidade, o tanque de origem e a identificação do lacre da amostra-testemunha, previsto no art. 5º deste regulamento;

III - os resultados obtidos na última análise quinzenal, indicados no § 13 deste artigo, como valores de referência;

IV - o número do Certificado da Qualidade base composto com os resultados mencionados no inciso III deste parágrafo;

V - identificação própria por meio de numeração sequencial anual;

VI - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, inclusive quando emitido eletronicamente, conforme legislação vigente, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe;

VII - indicação do laboratório responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade, atentando ao disposto nos parágrafos 11 e 12 deste artigo.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, inclusive quando emitido eletronicamente, conforme legislação vigente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º O fornecedor de etanol e a firma inspetora deverão emitir um Certificado da Qualidade contendo todos os resultados das análises realizadas, inclusive quando forem utilizados resultados de mais de um laboratório para certificação de um Volume Certificado.

§ 10. O fornecedor de etanol e a firma inspetora somente poderão utilizar o Boletim de Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

§ 11. O fornecedor de etanol deverá comunicar previamente à ANP, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio: <http://www.anp.gov.br/>, as seguintes informações referentes aos laboratórios responsáveis pelas análises utilizadas para compor o Certificado da Qualidade:

I - razão social;

II - número de registro no Cadastro Nacional de Pessoa Jurídica (CNPJ);

III - número no conselho de classe;

IV - endereço completo;

V - métodos utilizados para realização das análises.

§ 12. As informações previstas no § 11 deverão ser enviadas em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio: <http://www.anp.gov.br/>.

§ 13. Os ensaios para determinação do teor de sulfato, ferro, cobre e sódio, requeridos nas especificações contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, deverão ser realizados pelo fornecedor de etanol, no mínimo, uma vez a cada quinze dias corridos.

§ 14. As análises do teor de sulfato, ferro e sódio somente são obrigatórias na emissão do Certificado da Qualidade para etanol hidratado combustível, o que não isenta responsabilidade por parte do fornecedor de etanol em atender o limite previsto na especificação para o etanol anidro combustível.

§ 15. A determinação do teor de cobre para certificação do etanol anidro combustível somente será necessária quando o produto for transportado ou produzido em plantas que possuam equipamentos ou linhas de cobre, bem como ligas que contenham este metal.

§ 16. No Certificado da Qualidade emitido pelo importador, não se aplica o disposto nos parágrafos 13, 14 e 15 e nos incisos III e IV do § 7º deste artigo, sendo obrigatória a realização dos ensaios de teor de sulfato, ferro, cobre e sódio.

§ 17. Além dos ensaios indicados no § 16 deste artigo, também cabe ao importador realizar de forma obrigatória o teor de metanol, teor de etanol e teor de água.

Art. 5º Deverão ser mantidas pelo fornecedor de etanol, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunhas de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado, devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de vidro, de politereftalato de etila (PET) ou de polietileno de alta densidade (PEAD), translúcido de cor âmbar ou opaco, de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 2 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do fornecedor de etanol;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do fornecedor de etanol.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha.

§ 5º Fica dispensada a adição de corante às amostras-testemunha.

Art. 6º A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE), emitidos pelo fornecedor de etanol ou pelo importador, para fins de entrega do produto e referentes às operações de comercialização do mesmo, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade.

Art. 7º O fornecedor de etanol deverá enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio: <http://www.anp.gov.br/>.

§ 1º O agente citado no caput deste artigo deverá enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: <http://www.anp.gov.br/>.

§ 2º Quando não houver comercialização de etanol combustível em um determinado mês, o fornecedor de etanol deverá enviar obrigatoriamente o formulário eletrônico informando esta situação.

Do Distribuidor

Art. 8º O distribuidor somente poderá adquirir etanol combustível cujo Certificado da Qualidade esteja de acordo com os dispositivos deste regulamento.

Parágrafo único. A cópia do Certificado da Qualidade recebida pelo distribuidor, no ato do recebimento do produto, deverá ficar à disposição da ANP pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de recebimento, para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 9º Para o etanol hidratado combustível, o distribuidor deverá atestar a qualidade do produto a ser entregue ao revendedor varejista mediante emissão de Boletim de Conformidade com os resultados dos ensaios laboratoriais realizados em amostra representativa do mesmo.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a entrega após a emissão do respectivo Boletim de Conformidade.

§ 2º O Boletim de Conformidade referente ao produto comercializado deverá:

I - conter os resultados de análise das seguintes características: aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica;

II - indicar os métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução;

III - indicar o tanque e a data da amostragem de produto para emissão do Boletim de Conformidade;

IV - ter numeração sequencial anual;

V - ser firmado pelo químico responsável pela análise do produto, inclusive quando emitido eletronicamente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 3º Em caso de produto proveniente de transporte dutoviário ou aquaviário, o Boletim de Conformidade deverá contemplar, adicionalmente, as características resíduo por evaporação e teor de hidrocarbonetos, o que não exclui atendimento em toda a cadeia.

§ 4º Além das características mencionadas no § 3º deste artigo, o Boletim de Conformidade também deverá conter a característica teor de cloreto no caso de etanol

combustível oriundo de transporte aquaviário por navegação marítima, o que não exclui atendimento ao longo de toda a cadeia.

§ 5º A utilização de aditivos no etanol combustível é permitida desde que os aditivos utilizados estes sejam registrados na ANP, conforme regulamentação vigente.

§ 6º Quando o etanol combustível for aditivado, a característica resíduo por evaporação poderá ser substituída pelo ensaio de goma lavada.

§ 7º As análises dos teores de metanol, sulfato, ferro, sódio e cobre não são obrigatórias para o etanol hidratado combustível, entretanto os limites previstos na especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, devem ser atendidos.

§ 8º Deverá ficar à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de comercialização do produto, o Boletim de Conformidade que trata este artigo acompanhado, quando for o caso, dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, para qualquer verificação julgada necessária.

§ 9º O Boletim de Conformidade poderá ser assinado digitalmente, conforme legislação vigente.

§ 10. Embora a emissão do Boletim de Conformidade não seja obrigatória para o etanol anidro combustível, os limites previstos na especificação contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, devem ser atendidos.

Art. 10. A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE), emitidos pelo distribuidor, para fins de entrega do produto e referente às operações de comercialização deste, deverão indicar o número do Boletim de Conformidade correspondente ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível de seu Boletim de Conformidade.

Da Adição de Corante

Art. 11. Produtor, firma inspetora, transportador dutoviário e transportador aquaviário deverão adicionar corante ao etanol anidro combustível antes da comercialização do produto, observando-se cada disposição específica tratada nesta Resolução.

§ 1º A aquisição do corante e sua adição ao etanol anidro combustível ficam restritas aos agentes mencionados no caput deste artigo.

§ 2º O corante para adição ao etanol anidro combustível deverá ter registro na ANP e atender à especificação estabelecida na Tabela IV, contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 3º A adição de corante ao etanol anidro combustível ficará diferida no caso de transporte de etanol anidro combustível em dutos, bem como em transporte aquaviário

por navegação de cabotagem, cabendo ao transportador dutoviário ou aquaviário adicionar o corante antes da entrega do produto ao distribuidor.

§ 4º No caso de importação de etanol anidro combustível, fica o importador obrigado a contratar firma inspetora credenciada na ANP para efetuar a adição do corante, antes da entrega do produto ao distribuidor.

§ 5º No caso de entrega de etanol anidro combustível por fornecedor de etanol diverso de produtor, fica este agente obrigado a contratar firma inspetora credenciada na ANP para efetuar a adição de corante, antes da entrega do produto ao distribuidor.

Art. 12. Fica vedada a adição de qualquer corante ao etanol hidratado combustível.

Art. 13. Somente poderá ser comercializado corante para etanol anidro combustível cujo registro junto à ANP tenha sido publicado da União (DOU).

Parágrafo único. O fornecimento do corante somente poderá ser exercida por fornecedor de corante.

Art. 14. A solicitação de cadastro como fornecedor de corante e de registro do corante para etanol anidro combustível deverá ser efetuada mediante o encaminhamento à ANP de:

I - ficha cadastral como fornecedor de corante, no caso de a empresa não ser cadastrada, com indicação de representante da empresa junto à ANP, conforme modelo constante do sítio da ANP, <http://www.anp.gov.br/>, devidamente preenchido;

II - formulário de Registro de Corante para etanol anidro combustível, conforme modelo que constante do sítio da ANP, <http://www.anp.gov.br/>, devidamente preenchido;

III - ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ), em língua portuguesa, firmada por químico responsável, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe, conforme norma ABNT NBR 14725 - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos;

IV - um frasco de cor âmbar ou opaco, apropriado para acondicionamento do corante a ser registrado, devidamente identificado, contendo 200 mL do produto.

Art. 15. As empresas atualmente detentoras de registro de corante para etanol anidro combustível deverão renovar seu cadastro e registro do produto na ANP, conforme as novas disposições.

Parágrafo único. Fica concedido o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data de publicação desta Resolução, para o atendimento às disposições previstas no caput deste artigo.

Art. 16. É vedado o uso do registro emitido para o corante como forma de propaganda do produto, em qualquer veículo de comunicação.

Art. 17. O corante deverá ser adicionado ao etanol anidro combustível obrigatoriamente em uma concentração de 15 mg/L.

Art. 18. A ANP poderá solicitar ao fornecedor de corante, quando julgar necessário, amostras e informações adicionais acerca do produto em processo de registro ou já registrado, bem como ter acesso e inspecionar as instalações em que este seja produzido e armazenado, coletando amostras e verificando a documentação fiscal referente à comercialização do corante e de suas matérias-primas.

Art. 19. As empresas fornecedoras de corante para o etanol anidro combustível deverão certificar a qualidade do produto a ser comercializado por meio da emissão de Certificado da Qualidade, cujos resultados devem atender aos limites estabelecidos na especificação constantes no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução.

§ 1º A especificação indicada na Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução, deverá ser atendida no ato da comercialização do produto.

§ 2º O Certificado da Qualidade do corante deverá:

I - conter os resultados de todas as características indicadas na Tabela IV do Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, parte integrante desta Resolução com a indicação dos respectivos limites da especificação;

II - indicar a data da amostragem do produto para emissão do Certificado da Qualidade;

III - ter numeração sequencial anual;

IV - ser firmado pelo químico responsável pela análise do produto, inclusive quando emitido eletronicamente, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe;

V - apresentar o número de registro na ANP e a marca comercial do produto.

§ 3º Deverá ficar à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses, a contar da data de comercialização do produto, o Certificado da Qualidade correspondente ao produto para qualquer verificação julgada necessária.

§ 4º Fica concedido ao fornecedor de corante para o etanol anidro combustível o prazo de 180 (cento e oitenta) dias, a contar da data de publicação desta Resolução, para atendimento às exigências quanto à emissão de Certificado da Qualidade.

Art. 20. Para manutenção do registro do corante, o fornecedor deverá encaminhar à ANP, anualmente, entre as datas de 1º a 31 de janeiro, as seguintes informações:

I - Nome do produto;

II - Número de registro na ANP;

III - Pedido de manutenção do registro segundo o Formulário de Registro de Corante para etanol anidro combustível, conforme modelo que consta no sítio da ANP, <http://www.anp.gov.br/>, devidamente preenchido.

Art. 21. O fornecedor de corante deverá enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, a indicação da quantidade em massa do corante comercializado com cada produtor, firma inspetora, transportador dutoviário ou transportador aquaviário.

Parágrafo único. Os dados deverão ser enviados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: <http://www.anp.gov.br/>.

Art. 22. O registro de corante de que trata esta Resolução será cancelado nos seguintes casos:

I - extinção da empresa, judicial ou extrajudicialmente;

II - por requerimento da empresa interessada;

III - pelo não atendimento às disposições estabelecidas por esta Resolução, em especial nos arts. 11, 15, 16, 17, 19, 20 e 21;

IV - a qualquer tempo, quando houver fundadas razões de interesse público, justificadas pela autoridade competente ou que as atividades executadas estejam em desacordo com as demais legislações vigentes.

§ 1º O cancelamento apresentado nos incisos III e IV deste artigo serão aplicados quando comprovada infração do agente, em processo administrativo, com garantia do contraditório e ampla defesa.

§ 2º No caso da ANP tomar conhecimento de que a empresa encontra-se em situação de irregularidade perante os órgãos da administração pública federal, estadual, distrital ou municipal, encarregados da arrecadação de tributos e da fiscalização dos contribuintes, poderá, de forma motivada, cancelar o registro concedido, quando comprovada pela autoridade competente, em processo administrativo, com garantia do contraditório e ampla defesa, a existência de fundadas razões de interesse público.

Da Dispensa da Adição de Corante

Art. 23. Fica dispensada a adição de corante ao etanol anidro combustível destinado à exportação.

Art. 24. O fornecedor de etanol ou importador poderão ser dispensados de adicionar o corante ao etanol anidro combustível destinado ao mercado interno, somente quando o produto for destinado para movimentação em dutos ou em transporte aquaviário por navegação de cabotagem, devendo ser observado o parágrafo 3º do artigo 11 da presente Resolução.

(Nota)

§ 1º A dispensa de que trata o caput deste artigo será condicionada à avaliação da ANP, observados os seguintes procedimentos:

I - Encaminhamento pelo transportador dutoviário ou aquaviário, em nome do produtor ou importador de etanol anidro combustível, de solicitação de dispensa de adição de corante;

II - A solicitação indicada no inciso anterior deverá ser encaminhada por meio de fax, conforme orientações indicadas no sítio: <http://www.anp.gov.br/>;

III - No ato da solicitação das referidas dispensas, deverão ser informados os volumes comercializados, discriminados por:

a) produtor ou importador;

b) firma inspetora contratada, quando for o caso;

c) por distribuidor;

d) por centro coletor de produto, quando for o caso;

e) por duto, por ponto de recepção e por ponto de entrega, no caso de transporte dutoviário; e

f) por navio, balsa ou barco, por ponto de embarque e por ponto de recepção, no caso de transporte aquaviário.

§ 2º A ANP terá, no mínimo, sete dias úteis, a contar da data de recebimento da solicitação na ANP, para avaliar e, de acordo com o caso, expedir o aceite da dispensa em tela.

Art. 25. O fornecedor de etanol, o distribuidor, o transportador dutoviário e o transportador aquaviário deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente ao carregamento do produto, informações sobre o volume transportado de etanol anidro combustível sem corante, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio da ANP: <http://www.anp.gov.br/>.

(Nota)

Parágrafo único. As informações citadas no caput deste artigo deverão ser enviadas, em formato eletrônico, os dados relativos aos volumes corrigidos para a temperatura de 20 °C e discriminados segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP: <http://www.anp.gov.br/>.

Das Disposições Gerais

Art. 26. A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter o fornecedor de etanol, importador, firma inspetora, fornecedor de corante, transportador dutoviário ou aquaviário, distribuidor, posto revendedor e outros agentes participantes na movimentação de etanol anidro combustível corado ou não corado e etanol hidratado

combustível à inspeção técnica da 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 amostras de etanol para análise em laboratório da ANP ou por ela contratado.

§ 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 Os agentes econômicos ficam obrigados a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle da qualidade do etanol combustível e do corante, caso sejam solicitados.

Art. 27. Os Postos Revendedores ficam obrigados a fixar nas bombas de etanol hidratado combustível, para perfeita visualização do consumidor, adesivo com logotipo da ANP e com o dizer: "Consumidor, este etanol hidratado combustível não poderá ser comercializado se possuir coloração alaranjada ou aspecto diverso de límpido e isento de impurezas." Denúncias à ANP por meio do número telefônico 0800 970 0267.

(Nota)

Parágrafo único. O texto indicado no caput deste artigo deverá ser escrito em fonte de cor vermelha, do tipo Arial, de tamanho 42 e com fundo branco.

Das Disposições Finais

Art. 28. O não atendimento ao disposto nesta Resolução ou o desvio de etanol anidro combustível sem corante para outros destinos não contemplados por este regulamento sujeita o infrator às penalidades 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. 29. Os casos não contemplados nesta Resolução serão objeto de análise e deliberação pela Diretoria da ANP.

Art. 30. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 31. Ficam revogadas a Portaria ANP nº 126, de 08 de agosto de 2002, e a Resolução ANP nº 36, de 06 de dezembro de 2005.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 3/2011

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao etanol anidro combustível e ao etanol hidratado combustível, nacional ou importado, e estabelece as suas especificações.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do etanol combustível deverá ser feita mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou normas da ASTM International.

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.

A análise deverá ser realizada em amostra representativa do produto, coletada segundo as normas ABNT NBR 5764 - Amostragem de Produtos Químicos Industriais Líquidos de uma só Fase, ASTM D4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products ou ASTM E300 - Practice for Sampling Industrial Chemicals.

Nas Tabelas I e II estão dispostos, respectivamente, os métodos ABNT e ASTM a serem considerados neste regulamento.

Tabela I - Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 5992	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro.
NBR 8644	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de resíduo por evaporação.
NBR 9866	Álcool etílico - Determinação da acidez total.
NBR 10422	Álcool etílico - Determinação da concentração de sódio - Método da fotometria de chama.
NBR 10547	Álcool etílico - Determinação da condutividade elétrica.
NBR 10891	Álcool etílico hidratado - Determinação do pH - Método potenciométrico.
NBR 10894	Álcool etílico - Determinação da concentração de cloreto e sulfato - Método da cromatografia de íons.

NBR 11331	Álcool etílico - Determinação da concentração de ferro e cobre - Método da espectrofotometria de absorção atômica.
NBR 13993	Álcool etílico combustível - Determinação do teor de gasolina.
NBR 15531	Álcool etílico -Determinação do teor de água - Método volumétrico de Karl Fischer
NBR 15639	Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método da densimetria eletrônica.
NBR 15888	Etanol - Determinação do teor de água - Método coulométrico de Karl Fischer.

Tabela II - Métodos AST

MÉTODO	TÍTULO
D381	Gum Content in Fuels by Jet Evaporation.
D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter.
D5501	Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography.
D7319	Total and Potential Sulfate and Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Direct Injection Suppressed Ion Chromatography.
D7328	Determination of Total and Potential Inorganic Sulfate and Total Inorganic Chloride in Fuel Ethanol by Ion Chromatography Using Aqueous Sample Injection.
E203	Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.
E1064	Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration.

3. Especificações

Na Tabela III estão dispostas as especificações do etanol anidro combustível e do etanol hidratado combustível.

As características presentes nas especificações contidas na Tabela III deste Regulamento Técnico deverão ser determinadas conforme a publicação mais recente de cada método de ensaio.

Tabela III - Especificações do etanol anidro combustível (EAC) e o etanol hidratado combustível (EHC) (1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		EAC	EHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	(2)	(3)	Visual	
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350		10547	-
Massa específica a 20°C (4) (5) (6)	kg/m ³	791,5máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico (5) (6) (7) (8)	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín. (9)	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx. (9) (10)	% volume	0,4	4,9	15531 15888	E203
Teor de metanol, máx. (11)	% volume	1		cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx. (12) (13)	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada (12) (13)					