



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO ANALÍTICO, TÉRMICO E ENERGÉTICO DO PINHÃO
MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*) COMO MATÉRIA-PRIMA
PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

CRISTIANE DALIASSI RAMOS DE SOUZA

Manaus-AM
Novembro / 2012



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTIANE DALIASSI RAMOS DE SOUZA

ESTUDO ANALÍTICO, TÉRMICO E ENERGÉTICO DO PINHÃO
MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*) COMO MATÉRIA-PRIMA
PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Química**, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Jamal da Silva Charar

Manaus-AM
Novembro / 2012

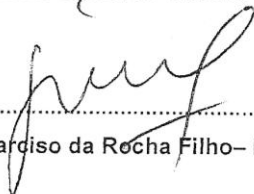
Programa de Pós-Graduação em Química



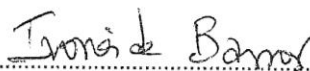
Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar – Presidente



Profª. Drª. Tereza Cristina Souza de Oliveira– Membro (UFAM)



Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho– Membro (UFPA)



Profª. Drª. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros– Membro (UFAM)



Prof. Dr. José de Castro-Correia - Membro (UFAM/FT)

Aos meus pais, Assiz e Dalila e minhas irmãs Adriana e Luciana pelo apoio sempre. Em especial ao meu marido Haroldo pelo amor e companheirismo de longas datas e ao meu filho Matheus, presente especial de Deus.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder a força necessária para todas as horas.

Ao prof. Dr. Jamal da Silva Chaar, pela orientação, paciência, incentivo e dedicação que resultou em uma amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa pela disponibilidade em avaliar e contribuir para a melhora deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas, pela oportunidade para desenvolver esta pesquisa; e aos professores das disciplinas do PPGQ os quais contribuíram para o enriquecimento científico ao longo desta jornada.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Aos colegas, do Laboratório de Ensaaios e Pesquisas em Combustíveis (LAPEC) da UFAM, em especial a Relem, pelo apoio e colaboração na Tese desenvolvida.

Ao prof. Dr. Fábio Medeiros Diretor do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (ICET) da Universidade Federal do Amazonas (Campus de Itacoatiara-AM) pelo grande apoio científico e auxílio na coleta das amostras na plantação de pinhão manso que fica localizada neste município.

Aos bolsistas Alexandre Alfon, Diana Montoya e Marjorie Leite pela ajuda e comprometimento no estudo desenvolvido.

A todos os colegas e amigos que de algum modo me ajudaram e apoiaram na realização de todo o trabalho.

Ainda que eu conheça todos os mistérios e toda a Ciência; ... se não tiver amor, nada serei.

(I Coríntios 13:2. Bíblia Sagrada)

RESUMO

O pinhão manso é uma espécie vegetal que fornece grande quantidade de óleo e por sua toxicidade não pode ser usado na alimentação humana, podendo se transformar em uma alternativa promissora na produção de Biodiesel. Esta Tese teve a finalidade de realizar um estudo analítico, térmico e energético do óleo extraído da espécie oleaginosa pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), cultivada no Estado do Amazonas, assim como dos co-produtos, tais como, cascas do fruto, cascas da semente e torta, presentes na cadeia produtiva de biocombustíveis. Para atingir o objetivo proposto, as atividades experimentais foram iniciadas com a coleta dos frutos na plantação localizada em Itacoatiara-AM. Foram feitas seis coletas em diferentes meses e todas as amostras foram submetidas à caracterização física avaliando o tamanho e a massa para todas as partes do fruto. Em seguida realizou-se o processo de obtenção do óleo, utilizando dois métodos, a extração mecânica e a extração com solvente (Método *Soxhlet*). A extração com solvente foi realizada para todas as amostras coletadas e o melhor rendimento obtido foi de 50,21%, apesar de ter obtido bons resultados em todas as extrações (43-48%). O processo mecânico foi realizado apenas com o lote da safra de 2010 apresentando um rendimento satisfatório (33,14%). Posteriormente, o óleo extraído foi caracterizado por diversos parâmetros físico-químicos. A estabilidade oxidativa por *Rancimat* foi realizada para o óleo do pinhão manso ficando em torno de 12 horas, um valor considerado satisfatório quando comparado com outras espécies. O perfil de ácidos graxos foi analisado por cromatografia gasosa, o qual indicou a presença de altas concentrações dos ácidos oléico e linoléico. Os ácidos palmítico, esteárico, araquídico e palmitoléico também foram detectados, porém em concentrações menores. A avaliação do potencial térmico e energético foi realizada para o óleo e os co-produtos utilizando as técnicas de TG/DTA, análise imediata e PCS. Os resultados da análise térmica dos óleos, obtidos via extração química e mecânica, indicaram uma temperatura de estabilidade térmica em torno de 180°C e 217°C, respectivamente. Na avaliação energética dos co-produtos realizada pela análise imediata houve destaque para o teor de materiais voláteis, que apresentou valores elevados (65-78%), o que caracteriza um combustível mais fácil e rapidamente queimado durante o processo de combustão. Os resultados do PCS para os óleos obtidos apresentaram valores elevados (34-39 MJ/kg) e próximos ao diesel. Para os co-produtos, os resultados ficaram entre 17 e 21 MJ/kg, próximos e até superiores aos valores reportados na literatura para outros resíduos agrícolas mostrando, portanto grande aplicabilidade para utilização em processos de geração de energia. Por fim foram realizadas reações com o óleo de pinhão manso para obter biocombustíveis através da transesterificação metílica e etílica e do craqueamento térmico. Os resultados da transesterificação mostraram-se excelentes, com rendimentos acima de 90%, entretanto a avaliação físico-química mostrou que apenas o Biodiesel metílico ficou em conformidade com a Resolução 14/2011 da ANP. O Bio-óleo obteve um rendimento satisfatório (75%).

Palavras chave: pinhão manso; extração do óleo; co-produtos; caracterização físico-química; avaliação térmica e energética, transesterificação; craqueamento térmico.

ABSTRACT

The *Jatropha curcas L.* is a vegetable species that supplies great amount of oil, but due to its toxicity cannot be used to feed human beings. It is a promising alternative for Biodiesel production. This Thesis had the purpose of perform analytic, thermal and energy studies for the oil extracted from oleaginous species *Jatropha curcas L.*, cultivated in the State of Amazonas. The study was also done for byproducts such as fruit peels, seed peels and the cake originated by biofuel productive chain. To reach the proposed objective, the experimental activities were started with the sampling of the whole fruits in a plantation located in Itacoatiara city-Amazonas. Six independent samplings were done in different months and all the samples were submitted to physical characterization to evaluate size and weight for all parts of the fruit. The process to obtain the oil was done by two methods: mechanical extraction and chemical extraction (*Soxhlet* system). The chemical extraction was performed for all available samples and the best efficiency was the 50.21%, although all the extractions have presented good results (43-48%). The mechanical process was just performed for the 2010 crop presenting a satisfactory efficiency (33.14%). Then, the oil extracted by the two processes was characterized by several physical-chemical parameters. The oxidative stability by *Rancimat* was measured for the oils and the result was around 12 hours, this value is considered satisfactory when compared with other species. The fatty acid profile was analyzed by gas chromatography, which indicated the presence of higher concentrations of oleic and linoleic acids. The palmitic, stearic, arachidic and palmitoleic acids were also detected, however in smaller concentrations. The evaluation for thermal and energy potential was done for the oil and byproducts using TG/DTA, immediate analysis and superior heat power techniques. The results of thermal analysis for the oils obtained by chemical and mechanical extraction indicated thermal stability temperature about 180 and 217°C, respectively. Energy evaluation for byproducts was done by immediate analysis and high values for volatile materials were found (65-78%). These values characterize a fuel that can be easy and quickly burned during the combustion process. The results of PCS for the obtained oils presented high values (34-39 MJ/kg), which are close to the ones measured for diesel. For the byproducts, the results were between 17 and 21 MJ/kg, close and even superiors to the literature values for other agricultural residues showing, therefore, great applicability for use in energy generation processes. Finally, reactions with the *Jatropha curcas L.* oil were made to obtain biofuels through the methylic and ethylic transesterification and thermal cracking. The results for transesterification process were excellent, with efficiency above 90%, however, the physical-chemical evaluation showed that the methylic Biodiesel was the only one in conformity with the Resolution 14/2011 from ANP. A satisfactory efficiency of 75% was obtained for bio-oil.

Keywords: *Jatropha curcas L.*; oil extraction; byproducts; physical-chemical characterization; thermal and energy evaluation; transesterification; thermal cracking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Evolução histórica dos combustíveis no Brasil.....	13
Figura 02 - Antecipações na adição de Biodiesel ao diesel do Programa (PNPB) conforme marco regulatório.....	15
Figura 03 - Distribuição da matriz energética brasileira.....	15
Figura 04 - Matriz de combustíveis veiculares do Brasil.....	16
Figura 05 - Fontes de Biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.....	19
Figura 06 – Destaques dos centros de origem e distribuição geográfica da <i>Jatropha curcas</i> L.....	23
Figura 07 - <i>Jatropha curcas</i> L.....	24
Figura 08 - Destaque do fruto, da casca, da semente e da amêndoa do pinhão manso.....	26
Figura 09 - Prensa ERCITEC modelo MPE-40.....	32
Figura 10 - Aparelhagem do processo de extração com solvente (Soxhlet).....	34
Figura 11 - Composição química dos triglicerídeos.....	35
Figura 12 - Mecanismo da decomposição térmica dos triacilglicerídeos.....	43
Figura 13 - Reação global para o craqueamento primário.....	44
Figura 14 - Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.....	45
Figura 15 - Craqueamento secundário: rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento primário (A = descarboxilação e B = descarbonilação).....	45
Figura 16 - Reação de transesterificação.....	47
Figura 17 - Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.....	48

Figura 18 - Fluxograma geral dos experimentos.....	53
Figura 19 - Imagem de satélite do percurso Manaus (A) – Itacoatiara (C), com destaque para o local da plantação de pinhão manso (B) e suas coordenadas geográficas	54
Figura 20 - Fases de maturação de frutos da <i>Jatropha curcas L.</i>	56
Figura 21 - Aparato da extração com solvente - Método Soxhlet (A) e rotoevaporador para separação do solvente do óleo.....	58
Figura 22 - Centrífuga SIGMA 6-15 (A), prensa (B) e cozinhador (C) SCOTT TECH modelo ERT 60II.....	60
Figura 23 - Calorímetro	69
Figura 24 - Reator PARR série 5500 utilizado para a realização das reações de craqueamento térmico	73
Figura 25 - Fruto inteiro (A), semente (B) e albúmen (C) do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	76
Figura 26 - Rendimento médio, para cada coleta, do processo de extração com solvente do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>).....	78
Figura 27 - Rendimento de algumas oleaginosas comparadas com o pinhão manso (coleta 6) pelo processo de extração com solvente.....	79
Figura 28 - Óleo de pinhão manso obtido por extração mecânica	80
Figura 29 - Cromatograma do óleo do pinhão manso por extração com solvente realizado na UFRR. (A) original e (B) zoom na área dos picos.....	85
Figura 30 - Curvas TG/DTA do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>) obtido pela extração química.....	89
Figura 31 - Curvas TG/DTA do óleo do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>) obtido pela extração mecânica.....	90

Figura 32 - Curvas TG/DTA da casca do fruto do pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	92
Figura 33 - Curvas TG/DTA da casca da semente do pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	93
Figura 34 - Separação da glicerina do Biodiesel pela rota metílica (A) e pela rota etílica (B).....	95
Figura 35 - Bio-óleo obtido por craqueamento térmico do óleo do pinhão manso a 400°C.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Características de algumas espécies oleaginosas com seu potencial de uso energético.....	18
Tabela 02 - Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro.....	20
Tabela 03 - Utilização do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	27
Tabela 04 - Métodos de extração e sua respectiva eficiência.....	31
Tabela 05 - Principais ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras.....	36
Tabela 06 - Composição química de alguns óleos vegetais utilizados na produção de biocombustíveis.....	37
Tabela 07 - Caracterização físico-química do óleo do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>) de diferentes países.....	39
Tabela 08 - Composição química da casca (epicarpo), do albúmen, da torta sem casca e da torta com casca do pinhão manso	49
Tabela 09 - Período de coleta dos frutos do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	55
Tabela 10 - Fases de maturação de frutos e sementes do pinhão manso	55
Tabela 11 - Média das características físicas do pinhão manso.....	77
Tabela 12 - Propriedades físico-químicas do óleo do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>) extraído por diferentes processos.....	81
Tabela 13 - Composição química do óleo do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>) por extração com solvente (método <i>Soxhlet</i>).....	84
Tabela 14 - Caracterização energética do óleo e dos co-produtos do processo de extração do óleo do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>).....	87
Tabela 15 - Resultados da análise térmica do óleo do pinhão manso (JCL-1) e (JCL-2).....	91

Tabela 16 - Resultados da análise térmica da casca do fruto da <i>Jatropha curcas</i> <i>L</i>	92
Tabela 17 - Resultados da análise térmica da casca da semente da <i>Jatropha curcas</i> <i>L</i>	93
Tabela 18 - Parâmetros físico-químicos do Biodiesel de pinhão manso obtido pelo processo de transesterificação via rota metílica e etílica e B0, B5, B100 comercializado no Amazonas.....	95
Tabela 19 - Rendimento do processo de craqueamento térmico do óleo de pinhão manso a 400°C.....	98
Tabela 20 - Parâmetros físico-químicos do Bio-óleo de pinhão manso obtido pelo processo de craqueamento térmico.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas e Técnicas

AGL – Ácido Graxo Livre

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

AOCS – American Oil Chemical Society

ASTM – *American Society for Testing and Materials Standards.*

CDEAM – Centro de Desenvolvimento Energético Amazônico

CDI/MIC – Conselho de Desenvolvimento Industrial do Ministério da Indústria e do
Comércio

DTA – Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial)

GHG – Greenhouse Gases

IEA – International Energy Agency

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

JCL-1 – óleo da *Jatropha curcas L.* obtido por extração química

JCL-2 – óleo da *Jatropha curcas L.* obtido por extração mecânica

LAPEC – Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis

LAFQ – Laboratório de Análises Físico-Química

MCV – Matriz de Combustíveis Veiculares

MEB – Matriz Energética Brasileira

PCS – Poder Calorífico Superior

TG – Thermo Gravimetric (Termogravimetria)

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

Proálcool – Programa Nacional do Álcool

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
SUMÁRIO.....	XVI
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 OBJETIVO GERAL.....	6
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
1.3 ESTRUTURA METODOLÓGICA	7
CAPÍTULO 2.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 OS BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL E NO MUNDO.....	9
2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA BIOCOMBUSTÍVEIS.....	16
2.2.1 <i>Potencialidades da Amazônia</i>	20
2.3 PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.)	21
2.3.1 <i>Importância Econômica e Utilizações</i>	26
2.3.2 <i>Toxicidade</i>	29
2.3.3 <i>Pinhão Manso no Mundo</i>	29
2.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	31
2.4.1 <i>Extração Mecânica</i>	31
2.4.2 <i>Extração com Solvente (Método Soxhlet)</i>	33
2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS E GORDURAS	35
2.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DO PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.)	38
2.7 PROCESSOS QUÍMICOS PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL	41
2.7.1 <i>Craqueamento ou Pirólise</i>	42
2.7.2 <i>Transesterificação</i>	46
2.8 CO-PRODUTOS DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	48
CAPÍTULO 3.....	52
3. METODOLOGIA	53
3.1. LOCAL DE COLETA.....	54
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS FRUTOS DO PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.)	56
3.3 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO	57
3.3.1 <i>Extração com solvente (Método Soxhlet)</i>	57
3.3.2 <i>Extração Mecânica</i>	59
3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO	61
3.4.1 <i>Massa específica a 20°/4 °C</i>	61
3.4.2 <i>Viscosidade Cinemática a 40 °C</i>	61
3.4.3 <i>Índice de Acidez</i>	62
3.4.4 <i>Índice de Saponificação</i>	64
3.4.5 <i>Teor de Enxofre</i>	65
3.4.6 <i>Estabilidade à Oxidação</i>	65
3.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR CROMATOGRAFIA GASOSA	66

3.6 ESTUDO ENERGÉTICO	67
3.6.1 Poder Calorífico Superior	67
3.6.2 Análise Imediata	69
3.7 ESTUDO TÉRMICO POR ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA)	70
3.8 REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.)	71
3.8.1 Reação de Transesterificação Metílica e Etílica	72
3.8.1.1 Análise comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel Metílico e Etílico com o Biodiesel comercializado no Amazonas	72
3.8.2 Reação de Craqueamento Térmico ou Pirólise	73
3.9 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL E DO BIO-ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.)	74
CAPÍTULO 4.....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1 ANÁLISE FÍSICA DOS FRUTOS DO PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.).....	76
4.2 RENDIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO	78
4.2.1 Extração com Solvente (Método Soxhlet)	78
4.2.2 Extração Mecânica	80
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO	81
4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO	84
4.5 AVALIAÇÃO ENERGÉTICA.....	86
4.5.1 Poder Calorífico Superior / Análise Imediata	86
4.6 AVALIAÇÃO TÉRMICA	89
4.6.1 Análise Térmica (TG/DTA).....	89
4.7 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO POTENCIAL DO BIOCOMBUSTÍVEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (JATROPHA CURCAS L.).....	94
4.7.1 Transesterificação Metílica e Etílica	94
4.7.1.1 Análise Comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel Metílico e Etílico com o Biodiesel comercializado no Amazonas.....	96
4.7.2 Craqueamento Térmico ou Pirólise	98
CAPÍTULO 5.....	101
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
5.1 CONCLUSÕES	102
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	106
ANEXOS	115
ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA DA TESE DE DOUTORADO	116
ANEXO B: RESOLUÇÃO ANP Nº 65, DE 9.12.2011 – ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL.....	118
ANEXO C: RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.05.2012 – ESPECIFICAÇÃO DO BIODIESEL (B100)	121

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

O mundo moderno necessita de energia de baixo custo e renovável para atender o crescimento econômico e o desenvolvimento sem prejudicar o ambiente. O acesso às fontes de energia disponíveis, limpas e sustentáveis é, sem dúvida, um dos grandes desafios para o desenvolvimento do mundo.

As fontes renováveis de energia assumem importante papel por diversas razões, como por exemplo:

- A preocupação permanente com o esgotamento das reservas de petróleo.
- A elevação constante do preço do barril do petróleo comprometendo seu fornecimento pelo fato de se encontrar em áreas de conflito.
- A emissão de grandes quantidades de CO₂ e outros gases nocivos na atmosfera, provocando um aumento da temperatura média da biosfera terrestre, devido ao “Efeito Estufa” ou GHG (Greenhouse Gases).
- A utilização dos combustíveis fósseis tem provocado, em muitas regiões onde se concentram intensa atividade industrial, grande número de veículos, provocando uma poluição ambiental acima de padrões aceitáveis, além das chuvas ácidas.

Estes, entre outros fatos reorientam o mundo contemporâneo para a busca de novas fontes de energia com possibilidade de renovação e que assegurem o desenvolvimento sustentável (SEBRAE, 2007).

O conceito de desenvolvimento sustentável é bastante amplo, implicando em ações em todas as áreas da atividade humana, tais como planejamento familiar, alterações nos processos agrícolas e industriais, etc. Apesar de não estarem isentas de provocarem inúmeras alterações no meio ambiente, pois todas as atividades humanas em maior ou menor grau assim o fazem,

as fontes renováveis de energia aparecem hoje como as melhores opções para um futuro sustentável para a humanidade (SILVA, 2004).

A produção de biocombustível pode também constituir uma fonte de rendimento alternativo para a população rural, podendo contribuir para a redução da pobreza, e melhores condições de vida em regiões carentes, sobretudo nos países não produtores de petróleo.

As diversidades sociais, econômicas e ambientais geram distintas motivações regionais para a sua produção e consumo. Na Amazônia, em toda a bacia do rio Amazonas e seus afluentes, compreendendo os Estados do Amazonas e Pará, e parte dos estados circunvizinhos, predominando a floresta equatorial.

Essa região, em geral, não possui vocação para as culturas temporárias, uma vez que o solo fértil é de pequena profundidade e que a elevada taxa de pluviosidade ocasiona excessiva erosão. Entretanto, tem apresentado excelentes resultados na produção de oleaginosas de palmeiras, das quais se destaca o dendê, com produtividade que pode ser superior a 5.000 kg de óleo por hectare por ano. Muitas outras espécies oleaginosas nativas espalhadas pela região poderiam abastecer pequenas unidades industriais, conferindo auto-suficiência local em energia, constituindo o que se poderia conceituar de “ilhas energéticas”.

É oportuno salientar que a maior parte da energia elétrica utilizada na região amazônica é oriunda do óleo diesel e do óleo combustível e que o custo do transporte desse óleo para localidades remotas é excessivamente elevado, podendo chegar a três vezes o custo do próprio combustível (HOLANDA, 2004).

A entrada do biocombustível derivado da biomassa, denominado Biodiesel, assim como o biogás, obtido a partir dos resíduos da biomassa é de significativa importância ambiental, social e econômica, na matriz energética brasileira, além de configurar um curso histórico no Brasil de investimentos em energias mais limpas tais como o álcool e as hidrelétricas.

A produção do Biodiesel é estratégica para o Brasil e significa uma revolução no campo, gerando emprego, renda e desenvolvimento para todo o País, especialmente para as regiões Norte e Nordeste.

As principais rotas de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras são a transesterificação, na qual um triacilglicerídeo reage com álcool na presença de catalisadores, e o craqueamento ou pirólise, que consiste na quebra das moléculas por altas temperaturas na presença ou não de catalisadores.

Atualmente, as matérias-primas exploradas comercialmente pelos países produtores de Biodiesel provém de óleos comestíveis derivados canola, soja, girassol, palma e coco. Alguns autores defendem que a utilização deste tipo de óleo comestível para produzir Biodiesel nos países em desenvolvimento não é viável, uma vez que, a maioria destes países já tem uma escassez de óleo alimentar e, portanto, a utilização desta matéria-prima deveria ser utilizada para suprir suas necessidades básicas (KORBITZ, 1999).

Entretanto, o óleo não-comestível produzido a partir de plantas como o pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) pode ser uma possível escolha de fonte para a produção de biocombustível nas atuais circunstâncias, uma vez que ela é considerada uma opção agrícola para áreas áridas, semi-áridas e na recuperação de áreas degradadas, pois promove a integração do acesso à produção com renda (pela venda do óleo das sementes para fins combustíveis); é suprimento de energia (o óleo pode ser utilizado em motores e máquinas para a geração de eletricidade); contribui no desenvolvimento rural (com o emprego da mão-de-obra familiar) e com consequente fixação do homem no campo; e segurança alimentar, pois permite o uso de culturas anuais alimentícias em consórcio.

O pinhão manso destaca-se, uma vez que produz 83,9% do valor calorífico do óleo diesel. Além disso, a produção do biocombustível a partir do fruto do pinhão manso gera como co-produtos a casca do fruto do pinhão manso, a qual é utilizada como carvão vegetal, e

a torta desintoxicada de pinhão manso, ambos com possibilidades de uso na alimentação animal (SATURNINO et al., 2005).

Para a caracterização e utilização destes co-produtos para fins energéticos, deve-se avaliar seu poder calorífico e realizar uma análise química (imediata) para a determinação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo presentes, além da umidade e, com isso, determinar a melhor forma de seu aproveitamento. Estes parâmetros estão relacionados diretamente com a utilização do combustível e são importantes para o cálculo do projeto de equipamentos de combustão.

Desta forma, a utilização dos co-produtos da cadeia de produção do Biodiesel de pinhão manso para a geração de calor em processos tais como: secagem de grãos, extração de óleo e refino, transesterificação, esterificação e purificação do Biodiesel, secagem e recuperação do etanol, entre outros, pode vir a ser uma alternativa para a minimização dos custos de produção.

Objetivando a auto-suficiência energética de certas comunidades isoladas, principalmente na Amazônia e ainda, a capacidade de produção de oleaginosas destas regiões este trabalho apresenta grande importância ao realizar estudos diferenciados quanto à aplicabilidade do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), cultivado no Amazonas, tanto o óleo para a produção de biocombustível pelos processos de transesterificação e craqueamento térmico, como também o aproveitamento dos co-produtos (cascas e tortas) em processos de geração alternativa de energia.

Portanto, esta Tese mostra sua relevância com a caracterização química, térmica e energética tanto do óleo como dos co-produtos gerados a partir da espécie oleaginosa do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) cultivada na Região Norte do país, de modo que possa contribuir com o enriquecimento científico, assim como gerar valor agregado a cadeia

produtiva do Biodiesel para esta planta que atualmente está sendo apontada como grande promissora no Brasil e no Mundo.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização, avaliação térmica e energética do óleo e dos co-produtos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) cultivado no Estado do Amazonas para utilização como matéria-prima na produção de biocombustível.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização física de todas as partes do fruto do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) cultivado em uma comunidade rural de Itacoatiara-AM.
- Obtenção do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) utilizando o processo de extração com solvente (*Soxhlet*) e o processo de extração mecânica.
- Caracterização físico-química do óleo obtido pelos processos de extração com solvente e extração mecânica.
- Análise da composição química do óleo utilizando a cromatografia gasosa.
- Caracterização energética do óleo e dos co-produtos através das técnicas de Poder Calorífico Superior (PCS) e Análise Imediata (umidade; voláteis; carbono fixo; cinzas).
- Caracterização térmica do óleo e dos co-produtos utilizando a análise térmica (TG/DTA).
- Obtenção do Biodiesel do óleo de pinhão manso através das reações de transesterificação metílica e etílica.
- Obtenção do Bio-óleo de pinhão manso através da reação de craqueamento térmico.
- Caracterização físico-química do Biodiesel e do Bio-óleo de pinhão manso.

-
- Análise comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel de pinhão manso com o Biodiesel comercializado no Amazonas.

1.3 Estrutura Metodológica

Este trabalho está estruturado com esta Introdução (Capítulo 1) e outros 4 capítulos, além das referências e anexos.

O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica dos biocombustíveis no Brasil e no mundo, assim como as matérias-primas, com ênfase na espécie estudada (*Jatropha curcas L.*), os processos de extração do óleo, mecânico e com solvente (*Soxhlet*) e as tecnologias de processamento do biocombustível utilizadas neste trabalho, transesterificação e craqueamento.

No terceiro capítulo serão apresentadas as metodologias e limitações adotadas neste estudo.

O quarto capítulo traz os resultados e as discussões do estudo realizado com a espécie pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) avaliando o fruto, o óleo e os co-produtos através de diferentes parâmetros físico-químicos, assim como o caráter térmico e energético através das técnicas de análise térmica, poder calorífico e análise imediata. Além disto, são apresentados testes reacionais para avaliar a matéria-prima na obtenção de biocombustíveis através do processo de craqueamento térmico e dos processos de transesterificação metálica e etílica. Por fim é apresentada uma análise comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel obtido e do Biodiesel comercializado no Amazonas.

O quinto capítulo contém as conclusões do estudo. Este capítulo conclusivo apresenta uma síntese dos assuntos discutidos no decorrer da Tese e recomendações de estudos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os Biocombustíveis no Brasil e no Mundo

“O uso das fontes de energia pelo homem tem se constituído em motivo de progresso e de devastação, associado sempre às opções sociais e políticas dos povos e civilizações” (SILVA, 2004).

No final do século XVIII, a partir do período histórico conhecido como Revolução Industrial, o desenvolvimento da humanidade tem sido acompanhado da substituição das fontes renováveis de energia, majoritariamente utilizadas até então, por um vertiginoso uso de fontes não renováveis, no princípio o carvão mineral e vegetal, e após os anos 30 do século passado, pelo petróleo.

Em 1896, o engenheiro *Rudolf Diesel* iniciou as pesquisas para utilização de subprodutos do petróleo como combustível para a sua invenção, motor de combustão interna por compressão, com eficiência da ordem de 26%, o qual foi patenteado e levou o seu nome. Em 1900, na Exposição Mundial de Paris, demonstrou o seu novo motor utilizando óleo de amendoim. Neste período ele fez a seguinte afirmação, considerada visionária à época (HOLANDA, 2004; KORBITZ, 1999; SATURNINO et al., 2005; RODRIGUES, SUAREZ, RUBIM, 2007; PAHL, 2005):

“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo, irão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”

Entre as décadas de 30 e 40 do século XX, os óleos vegetais puros continuaram a ser usados nos motores com ciclo diesel, mas suas aplicações ficaram restritas a situações

emergenciais como as de guerra. Mais tarde, entre os anos setenta e noventa, houve uma intensa atividade de pesquisa na tentativa de se encontrarem fontes alternativas de energia capazes de operar em motores a explosão interna (TOLMASQUIM, 2003; MA e HANNA, 1999; CROOKES, 2006; MCT, 2007; SAPUAN, MASJUKI, AZLAN, 1996; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

No Brasil, desde 1930, pesquisas foram realizadas pelas universidades e institutos de pesquisa, como o Instituto Nacional de Tecnologia - INT, onde foram testados os óleos de algodão, babaçu e mamona, com o intuito de descobrir diferentes fontes renováveis de combustíveis. Entretanto as pesquisas cessaram naquela época, sendo retomadas apenas na década de 70, quando o mercado de petróleo sofreu dois grandes desequilíbrios entre oferta e demanda mundial, um em 1973 e o segundo em 1979, que ficaram conhecidos como 1ª e 2ª crise do petróleo, respectivamente.

Em resposta a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia.

Desta vez as pesquisas ficaram sob a responsabilidade do Conselho de Desenvolvimento Industrial do Ministério da Indústria e do Comércio - CDI/MIC. Os óleos testados neste período foram de algodão, amendoim, babaçu, mamona, soja e dendê, os quais apresentaram resultados bastante satisfatórios quanto ao comportamento do motor, porém novamente as pesquisas não tiveram uma grande importância em decorrência da abundância e baixos custos do petróleo (CHANG e WAN, 1947).

A elevada dependência das importações de petróleo neste período estimulou o Brasil a iniciar de forma pioneira o programa de produção de álcool combustível, o Programa Nacional do Álcool (Pro-Álcool), instituído em 14 de novembro de 1975 pelo decreto 76.593. Este programa tinha como objetivo substituir parte da gasolina utilizada na frota nacional de

veículos de passageiros (álcool hidratado em veículos com motores movidos a álcool) e, ainda, o álcool seria utilizado como aditivo à gasolina (álcool anidro), tornando menos poluente a sua combustão.

Paralelamente ao surgimento do Pró-Álcool cogitou-se sobre o lançamento de um programa paralelo com o intuito de se produzir outro combustível proveniente de fontes renováveis, porém, à base de matérias-primas oleaginosas visando a substituição parcial do diesel de petróleo ou petrodiesel, na matriz veicular de combustíveis. Inicialmente, esse programa foi chamado de “Pró-Óleo” por uns, ou de “Pró-Diesel” por outros.

Ainda na década de 70, a Universidade Federal do Ceará (UFC) desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia, com os trabalhos do professor Expedito Parente, que é autor da patente PI - 8007957. Essa foi a primeira patente, em termos mundiais, de Biodiesel e de querosene vegetal de aviação. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional (PARENTE, 2003).

No início dos anos 90, o processo de industrialização do Biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo esse combustível sido inicialmente desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de Biodiesel em grande escala foi a Europa.

Com o crescimento da produção mundial de óleos vegetais de 70 milhões de toneladas em 1997 para 90 milhões de toneladas em 2001, vários países estão estimulando o desenvolvimento em escala industrial, dentre eles destacam-se: Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França, Itália, Áustria e outros.

A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de Biodiesel a partir da canola, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu de Biodiesel, com capacidade de 1 milhão de toneladas por ano. O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola

para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do Biodiesel. Depois de produzido, o Biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação (CÂMARA, 2006).

Nos Estados Unidos o foco se direciona para a produção de etanol à base de milho, para mistura em gasolina à razão de 10 a 15% ao ano. Isto representa algo em torno de 45 a 60 bilhões de litros de álcool por ano, ou seja, 3 a 4 vezes o Pró-Álcool brasileiro. No caso do Japão o princípio é o mesmo, porém, havendo necessidade da importação de álcool carburante de países com experiência de produção em grande escala, notadamente o Brasil.

Na Malásia, foi implementado um programa para a produção de Biodiesel a partir do óleo de palma de dendê. O país é o maior produtor mundial desse óleo, com uma produtividade de 5.000 kg de óleo por hectare ano.

As projeções mundiais previstas para 2020 pela IEA – *International Energy Agency* – assinalam crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de canola, de soja, dendê, de mamona, entre outros, para a produção de Biodiesel. Os fatores ambientais e a elevação dos preços do petróleo favorecem a expansão do mercado de produtos combustíveis derivados da biomassa no mundo todo, predominando o etanol, para uso em automóveis, e Biodiesel, para caminhões, ônibus, tratores, transportes marítimos, aquaviários e em motores estacionários para a produção de energia elétrica, nos quais o óleo diesel é o combustível mais utilizado (ANP, 2008; PINTO, GUARIEIRO, ANDRADE, 2005).

Em 2002, já presente o atual cenário de crise energética mundial, o governo Fernando Henrique Cardoso cogitou relançar o antigo “Pró-Óleo”, porém, já em final de mandato, mais uma vez o programa não foi priorizado.

Em Dezembro de 2004, foi criado no Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), “um programa interministerial do Governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente a produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda” (VIANNA, 2006; UCZAI, 2012; ANP, 2010). A **Figura 01** apresenta a evolução histórica dos combustíveis no Brasil.

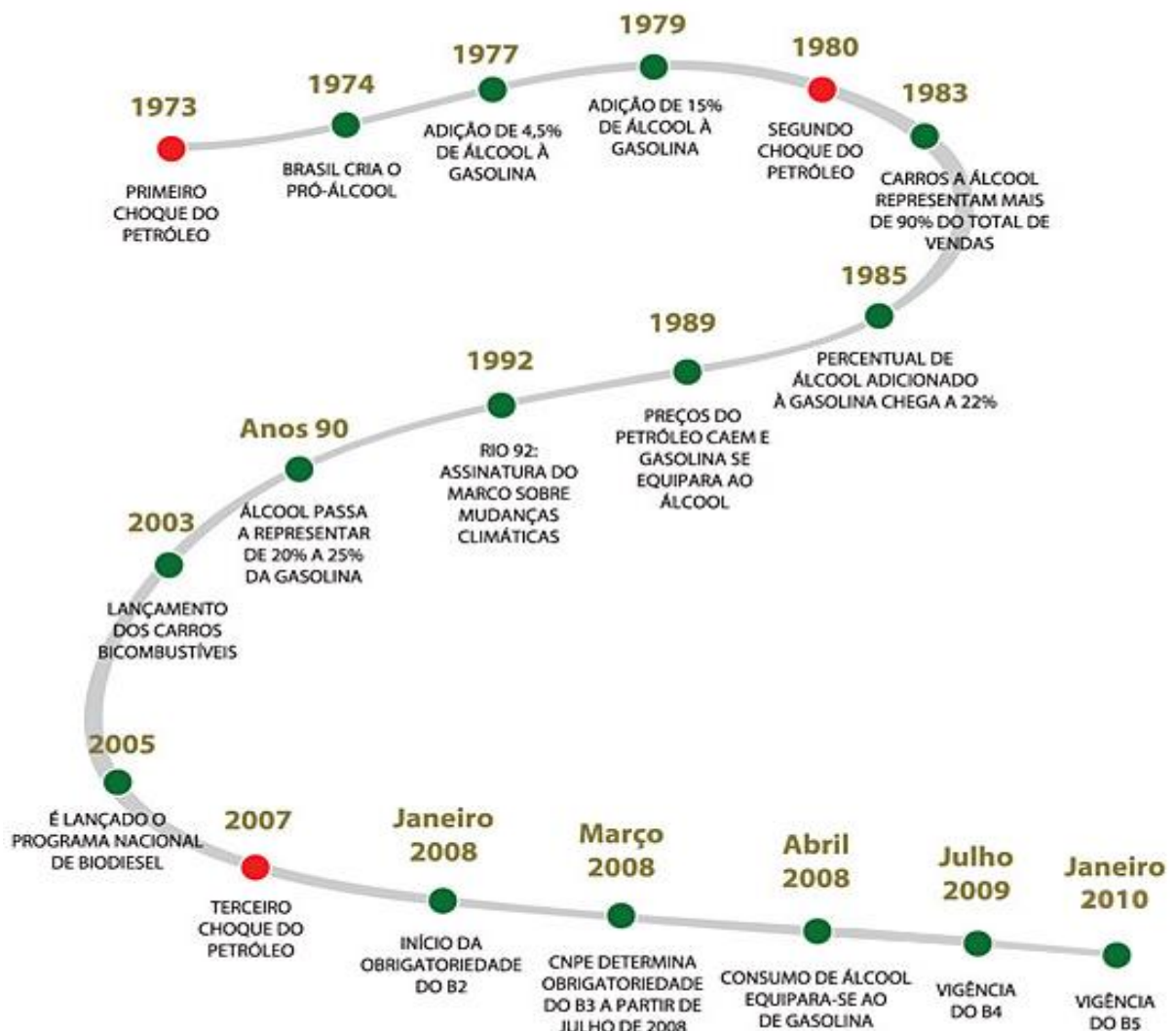


Figura 01 - Evolução histórica dos combustíveis no Brasil.
 FONTE: ANP, 2010.

Para tanto, em Janeiro de 2005, foi promulgada uma lei sobre a introdução do Biodiesel na matriz energética brasileira, “sendo fixado em 5%, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de Biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. O prazo para aplicação do disposto é de oito anos após a publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2%, em volume” (UCZAI, 2012).

O Brasil importa cerca de 11% do óleo diesel, o consumo total de óleo diesel no país, em 2003, foi de 38.099.000 m³, sendo que desse total, 29.437.000 m³ foram consumidos no setor de transportes e deste último, 97,15% foi consumido no transporte rodoviário. Destaca-se uma pequena parte do óleo diesel que é utilizada para geração de energia (181.000 m³), especialmente, na região Norte do país, onde o sistema elétrico não é interligado. De acordo com o programa de Biodiesel do Governo Federal, a adoção de 2% de Biodiesel ao diesel fóssil, resultou na necessidade de cerca de 761.980 m³ de Biodiesel (UCZAI, 2012).

No mercado de biocombustível convencionou-se adotar a expressão BX na qual “B” significa Biodiesel e “X” a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Assim, a sigla B2 significa 2% de Biodiesel, derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel e o B5 equivale a 5% de Biodiesel e 95% de óleo mineral. Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP.

A adição do Biodiesel na faixa de 2% (B2) trouxe e continuará trazendo uma economia de divisa da ordem de US\$ 152 milhões, e com a adoção da mistura B5 (5%) esta economia chegou próximo de US\$ 380 milhões (UCZAI, 2012).

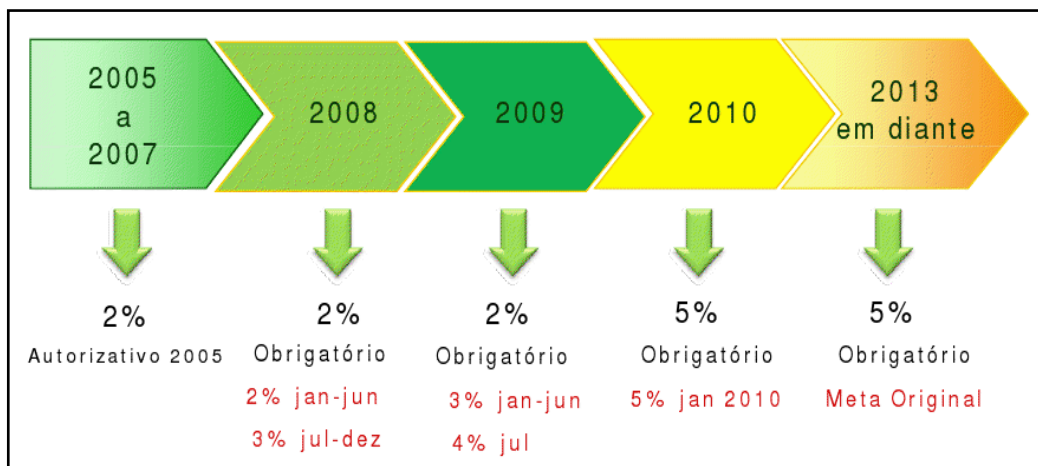


Figura 02 - Antecipações na adição de Biodiesel ao diesel do Programa (PNPB) conforme marco regulatório.
 FONTE: ANP, 2010.

A **Figura 03** ilustra a Matriz Energética Brasileira, segundo informações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Essa figura revela o quão diversificado é o Brasil, quanto à disponibilidade de fontes alternativas de energia limpa ou renovável. A maior parte (43,6%) da energia gerada no Brasil provém dos recursos renováveis da biomassa (29,1%) e das usinas hidroelétricas (14,5%). A segunda maior (39,7%) fonte de energia é de origem fóssil representada pelo petróleo e seus derivados. Gás natural (8,7%), carvão mineral (6,5%) e urânio (1,5%) representam a menor parte da geração nacional de energia (ANP, 2008).

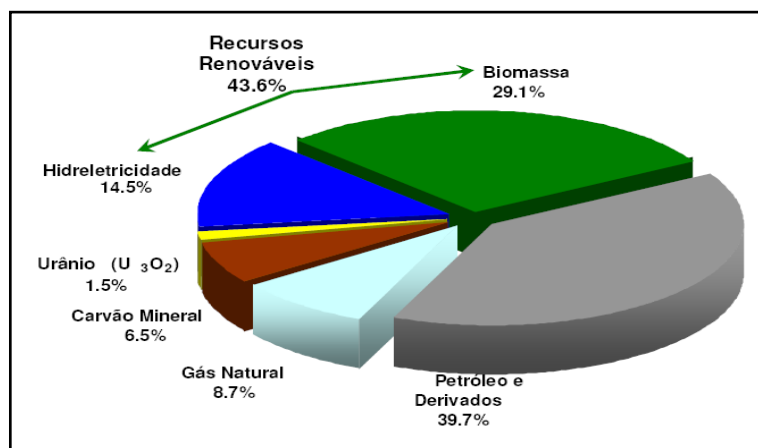


Figura 03 - Distribuição da matriz energética brasileira.
 FONTE: ANP, 2010.

A **Figura 04** ilustra a Matriz de Combustíveis Veiculares (MCV) no Brasil. Verifica-se a significativa participação do óleo diesel nessa matriz (42,28%), quando comparado às demais fontes. Em seguida encontra-se a gasolina comum (23,78%), na qual se encontra parcela do álcool combustível (12,55%) em mistura. O álcool hidratado para abastecimento dos veículos “fuel-flex” ou bicombustíveis representa 6,1%. Portanto, na matriz de combustíveis veiculares (MCV) brasileira o álcool representa 18,65% (ANP, 2008).

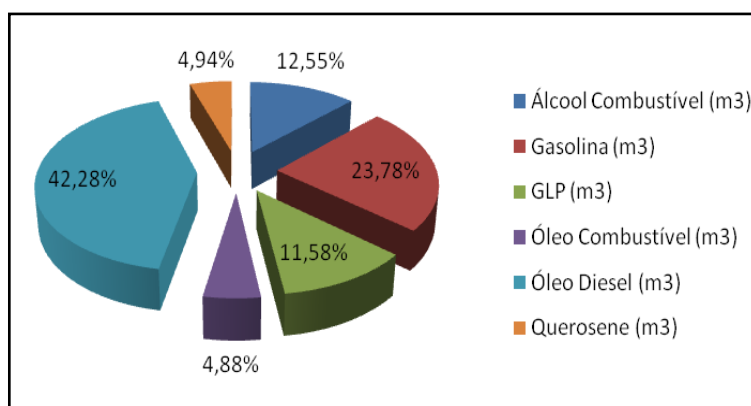


Figura 04 - Matriz de combustíveis veiculares do Brasil.
FONTE: CÂMARA, 2006.

2.2 Matérias-primas para Biocombustíveis

As matérias-primas potenciais para a produção nacional de biocombustível podem ser subdivididas nas seguintes classes de fontes renováveis:

- Óleos vegetais: como os óleos de algodão, amendoim, babaçu, canola, dendê, girassol, mamona, soja, etc.
- Gorduras animais: como o sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco, óleo de mocotó, etc.

-
- Óleos e gorduras residuais: como óleos residuais originários de cozinhas domésticas e industriais (óleo de fritura), gordura sobrenadante (escuma) de esgoto, óleos residuais de processamentos industriais, etc.

Dentre as fontes de biomassa mais adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido investigados não só pelas suas propriedades, mas também por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (SAAD et al., 2006).

De uma forma geral, pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos (Biodiesel) podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal; porém, nem todo óleo vegetal pode ou deve ser utilizado como matéria-prima para a produção de Biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades inadequadas que podem ser transferidas para o biocombustível, tornando-o inadequado.

Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo, apresenta características específicas. A produtividade obtida também está diretamente associada ao teor dos óleos vegetais, às condições climáticas, às tecnologias de cultivo, à qualidade de semente e às tecnologias de processamento praticadas. A **Tabela 01** apresenta a relação de algumas espécies com seu potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de Biodiesel (CHANG e WAN, 1947).

O Brasil é um país que por sua extensa área geográfica, clima tropical e subtropical favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de Biodiesel. Porém, os tipos de plantas oleaginosas e os processos para a produção de Biodiesel dependem da região

a ser considerada. A **Figura 05** apresenta o mapa do território brasileiro, o qual permite a visualização das regiões brasileiras segundo as principais matérias-primas considerando-se as condições edafoclimáticas do zoneamento agroecológico (MCT, 2007).

Tabela 01 - Características de algumas espécies oleaginosas com seu potencial de uso energético.

Espécie	Produtividade (t/ha)	% de óleo	Ciclo de vida	Regiões Produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (t/ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT;GO;MS;BA e MA	Mecanizada	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	Mecanizada	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	IMO*	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO;MS;SP; RS e PR	Mecanizada	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	Anual	Nordeste	IMO*	0,5 a 0,9
Pinhão Manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	IMO*	1 a 6
Soja	2 a 3	17	Anual	MT;PR;RS; GO;MS;MG e SP	Mecanizada	0,2 a 0,4

* IMO = Intensiva Mão-de-obra

FONTE: MCT, 2007; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007.

Nos estados do Amazonas e Pará, com clima úmido equatorial, com solo fértil de pequena profundidade e elevada taxa de pluviosidade que pode ocasionar excessiva erosão, não permitem plantio de culturas temporárias. Assim, a produção de oleaginosas de palmeiras, com destaque para a palma do dendê, é a mais recomendada.

No Nordeste destaca-se o plantio de mamona, babaçu, soja, algodão e a palma do dendê. No Centro-Oeste, a soja, algodão, girassol. E na região Sul, girassol, algodão, canola e soja ((MCT, 2007; PINTO, GUARIEIRO, ANDRADE, 2005).



Figura 05 - Fontes de Biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.
 FONTE: MCT, 2007.

A matéria-prima representa mais de 50% do custo de produção do Biodiesel. Na **Tabela 02** pode ser verificado os altos preços dos principais óleo vegetais e do sebo animal no mercado brasileiro, segundo cotações de 2011 (UNIAMERICA, 2011). A alta de preços dos principais óleos vegetais no Brasil e no mundo tem provocado à procura de novas matérias-primas, principalmente não alimentícias.

Os óleos vegetais possuem alto valor energético são biodegradáveis e renováveis, podem ser utilizados *in natura*, necessitando de refino e transformados quimicamente quer pelo processo de transesterificação, de esterificação ou de craqueamento térmico e catalítico. A definição do processo é função da qualidade do óleo, da localidade onde se quer instalar a unidade de geração, do zoneamento e da logística existente.

Tabela 02 - Preços dos principais óleos vegetais no mercado brasileiro.

Produto Nacional	Preço (R\$/ton)	
	Mínimo	Máximo
Óleo de Palma	4.050,00	4.110,00
Óleo de Soja bruto degomado	2.330,00	2.362,00
Óleo de Soja refinado	2.480,00	2.492,00
Sebo Bovino	2.190,00	2.300,00
Óleo de Mamona	5.900,00	6.000,00
Óleo de Babaçu	4.200,00	4.300,00
Produto Internacional	Preço (\$/ton)	
Óleo de Canola bruto	1575	
Óleo de Girassol bruto	1357	
Óleo de Amendoim bruto	1690	

FONTE: UNIAMERICA, 2011.

2.2.1 Potencialidades da Amazônia

No início do século XX e durante a II Guerra Mundial o Brasil exportou cerca de 40 tipos diferentes de óleos vegetais extraídos de plantas nativas da Amazônia. A síntese da diversidade de espécies exploradas pode ser estudada no livro *Oleaginosas da Amazônia*, publicado em 1941 por Celestino Pesce (MME, 2008).

Após a Segunda Guerra, a demanda por óleos vegetais produzidos na Amazônia caiu vertiginosamente até a completa extinção do complexo industrial existente em Belém-PA. Contribuíram para esse fato a massificação do uso de energia elétrica e o cultivo em larga escala de espécies oleaginosas anuais como milho, soja e girassol, e de espécies perenes, principalmente o dendê.

Esta tendência se manteve inalterada até o final do século XX, quando se verificou um crescente interesse pelos óleos vegetais provenientes de sistemas de extração e produção que

causassem baixos impactos ambientais, a chamada exploração sustentável. Portanto, o uso de óleos vegetais de oleaginosas perene e/ou nativa de uma região da Amazônia para uso na produção de Biodiesel para geração de energia depende de certas condições locais. A logística é um fator importante, pois em regiões isoladas e de difícil acesso, os custos de produção são dependentes da escolha do processo a ser utilizado para gerar o biocombustível. Estes custos serão fortemente reduzidos, pela utilização de mão-de-obra local, tecnologia compatível e pela ausência de setores concorrentes nas demandas.

Com base nessas premissas e empenhada na busca constante de alternativas economicamente viáveis, socialmente justas e ecologicamente adequadas para a sustentabilidade da população da Amazônia, por meio de ações permanentes que permitam fixar o homem no campo com dignidade, há a necessidade real de utilização de combustíveis de fonte renovável para geração de energia nessas comunidades isoladas, com promoção de desenvolvimento sustentável e de atendimento de forma descentralizada.

O uso de matéria prima, de espécies nativas distribuídas pela região, poderia abastecer pequenas unidades industriais, conferindo auto-eficiência local em energia, constituindo as chamadas “Ilhas Energéticas”. No entanto, há que se ressaltar que a biodiversidade da região amazônica somente poderá ser utilizada de forma sistematizada por meio de uma proposta de uso econômico das plantas, que se preocupe com a manutenção e preservação da cobertura vegetal, principalmente para espécies submetidas à exploração extrativista (MME, 2008).

2.3 Pinhão Manso (*Jatropha curcas L.*)

O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), pertence à família botânica das *Euphorbiaceae*, a mesma da mamona (*Ricinus sp.*) e da mandioca (*Manihot sp.*). Também conhecido como pinhão-de-purga ou purgueira, pinhão paraguaio, pinhão de purga, pinhão de cerca, purgante

de cavalo, manduigaçu, mandubiguaçú, figo do inferno, purgueira, mandythygnaco, pinhão croá. Nos Estados Unidos chama-se *physic nut*, *purging nut*, *Barbados nut* e em Cuba chama-se *Piñón de Botija*.

Em 1753 o pesquisador Carl Linnaeus foi o primeiro a dar a designação científica de *Jatropha curcas L.* ao pinhão manso, de acordo com a nomenclatura binomial em *Species Plantarum*, mantendo-se esta designação válida ainda hoje. A designação científica do género *Jatropha* deriva do grego “iatrós” (o doutor) e “trophé” (comida), o que insinua usos medicinais; o epíteto específico *curcas* é a designação vulgar do pinhão manso em Malabar (Índia) e *L.* de “Linnaeus” em homenagem ao pesquisador (CORREIA, 2009).

Vários cientistas tentaram definir a origem do pinhão manso, mas sua origem ainda é incerta, acredita-se ser do México ou da América Central. No Brasil, o Estado do Ceará foi definido como um centro de origem, mas sem dar qualquer argumento. Foi levado pelos portugueses para as ilhas de Cabo Verde, e daí, foi introduzido na África e na Ásia, sendo registrada sua presença em quase todo o mundo. A **Figura 06** apresenta o mapa do centro de origem e distribuição geográfica da espécie *Jatropha curcas L.* (HENNING, 2004).

É considerado um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura varia de dois a três metros, mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais. O diâmetro do tronco é de aproximadamente 20 cm, possui raízes curtas e pouco ramificadas, caule liso, mas pouco resistente, floema com longos canais que se estende até as raízes, nos quais circula o látex, suco leitoso que corre com abundância de qualquer ferimento. O tronco é dividido desde a base, em compridos ramos, com numerosas cicatrizes produzidas pela queda das folhas na estação seca, as quais ressurgem logo após as primeiras chuvas (CORREIA, 2009).



Figura 06 - Destaques dos centros de origem e distribuição geográfica do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).
 FONTE: CORREIA, 2009.

As folhas do pinhão manso são verdes, esparsas e brilhantes, em forma de palma com três a cinco lóbulos, com nervuras esbranquiçadas e salientes na face inferior. Floração monóica, apresentando na mesma planta, mas com sexo separado, as flores masculinas, em maior número, encontram-se nas extremidades das ramificações e as femininas nas ramificações, as quais são amarelo-esverdeadas e diferencia-se pela ausência de pedúnculo articulado nas femininas que são largamente pedunculadas.

A planta *Jatropha curcas L.* apresenta a arquitetura clássica das euforbiáceas (**Figura 07**), onde a primeira inflorescência é apical e, assim que surge, são emitidos ramos secundários, que passam a ser axilares até o surgimento de novas inflorescências, que por sua vez impedem novamente o crescimento apical, surgindo dois novos ramos, denominados terciários.

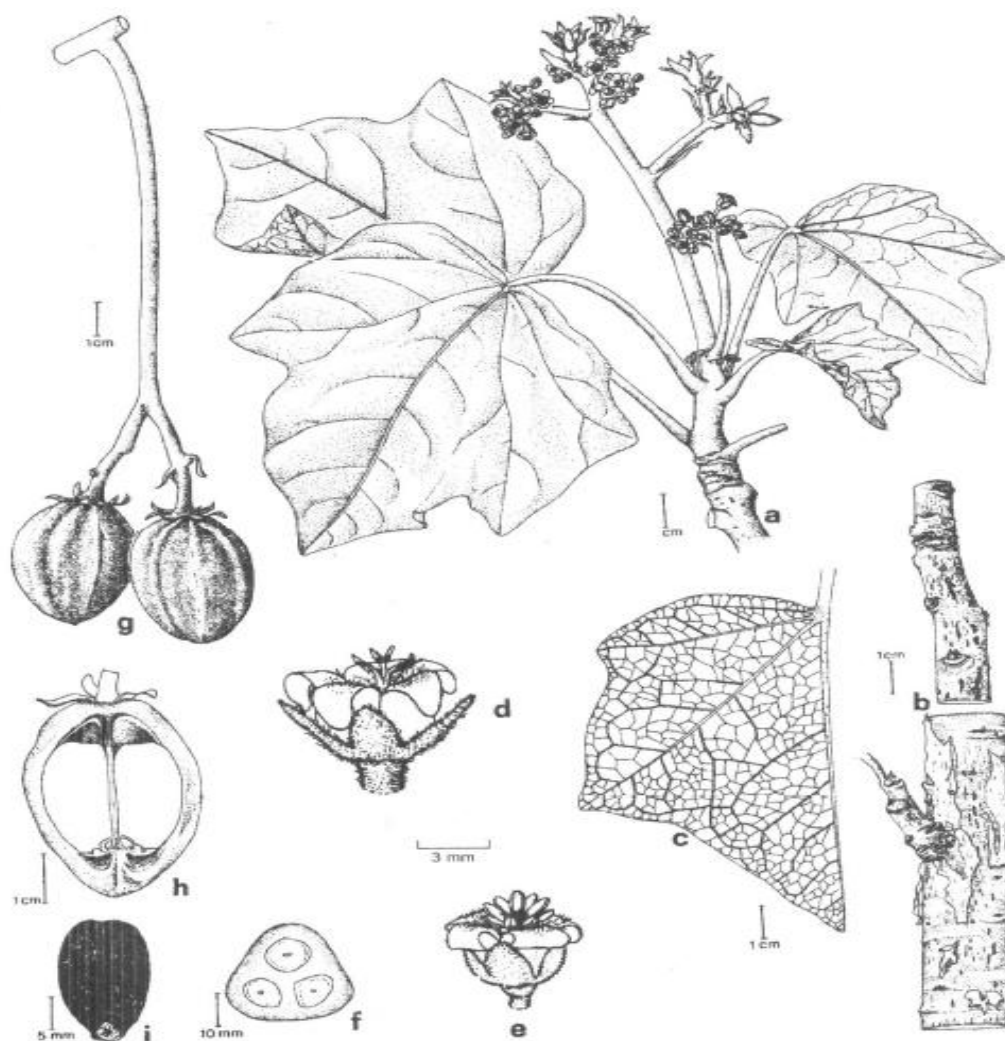


Figura 07 - *Jatropha curcas* L.: (a) ramo com folhas e flores; (b) ritidoma ou casca; (c) veias da folha; (d) flor feminina; (e) flor masculina; (f) corte transversal do fruto imaturo; (g) frutos; (h) corte longitudinal do fruto; (i) semente.
 FONTE: CORREIA, 2009.

As flores de uma mesma inflorescência abrem em dias diferentes, sendo que a flor feminina da primeira bifurcação do cacho abre primeiro, seguida das restantes. A floração das flores femininas dá-se primeiro que a das flores masculinas da mesma inflorescência, o que favorece a polinização cruzada. Da abertura da primeira até a última flor feminina decorrem cerca de 20 dias, estando as flores receptivas ao pólen por três dias. A polinização é feita por insetos, como abelhas, formigas, moscas e borboletas noturnas entre outros. Uma planta pode florir e produzir frutos várias vezes por ano de acordo com a estação das chuvas e a água

disponível (CORREIA, 2009; HENNING, 2004; TOMINAGA, KAKIDA, EDUARDO, 2007).

O fruto é capsular ovóide com diâmetro de 1,5 a 3,0 cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade, formado por um pericarpo ou casca dura e lenhosa, indeiscente, inicialmente verde, passando a amarelo, castanho e por fim preto, quando atinge o estágio de maturação. Contém de 53 a 62% de sementes e de 38 a 47% de casca, pesando cada uma de 1,53 a 2,85 g.

A semente é relativamente grande; quando secas medem de 1,5 a 2 cm de comprimento e 1,0 a 1,3 cm de largura; tegumento rijo, quebradiço, de fratura resinosa. Debaxo do invólucro da semente existe uma película branca cobrindo a amêndoa; albúmen abundante, branco, oleaginoso, contendo o embrião provido de dois largos cotilédones achatados.

A semente do pinhão manso, que pesa de 0,551 a 0,797 g, pode ter, dependendo da variedade e dos tratos culturais, de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa. Nessas sementes, segundo a literatura, são encontradas ainda, 7,2% de água, 37,5% de óleo e 55,3% de açúcar, amido, albuminóides e materiais minerais, sendo 4,8% de cinzas e 4,2% de nitrogênio. O óleo das sementes de pinhão manso é um óleo claro e de alta qualidade para ser utilizado na iluminação ou como lubrificante. As sementes apresentam um teor de óleo que pode variar de 34 a 54% variando em função da qualidade física das sementes (ALBUQUERQUE et al., 2008; SATURNINO et al., 2006; ROCHA, 2012).

As sementes de pinhão manso enceram de 25 a 40% de óleo inodoro e fácil de extrair por pressão. O peso específico do óleo a 19°R é de 0,9094 e poder calorífico superior a 9,350 kcal/kg, é incolor, inodoro, muito fluído, porém deixa precipitar-se a frio e congela-se a alguns graus acima de zero; é solúvel na benzina e seus homólogos, insolúvel no álcool a

96°C e solúvel em água. Destroi-se a toxidez, aquecido a 100 °C, em solução aquosa com apenas 15 minutos de calor (ARRUDA, 2004).



Figura 08 - Destaque do fruto, da casca, da semente e da amêndoa (albúmen) do pinhão manso.

FONTE: CORREIA, 2009.

2.3.1 Importância Econômica e Utilizações

O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) pode ser considerado como uma verdadeira planta multiusos. As principais utilizações dos produtos derivados do pinhão manso encontram-se resumidas na **Tabela 03**, divididas por usos energéticos e não energéticos.

As utilizações energéticas têm sido a principal razão da exploração desta cultura, sendo que toda a parte aérea da planta pode ser utilizada como combustível. Os ramos, frutos e sementes podem ser queimados diretamente em caldeiras. O óleo pode ser extraído e utilizado diretamente ou convertido em biocombustível, e os resíduos resultantes podem também ser convertidos em energia.

Cercas Vivas: O pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) é uma das plantas mais utilizadas como cercas vivas para a delimitação das propriedades agrícolas, proteção contra o vento, já que os animais evitam tocá-lo devido ao látex caústico que escorre das folhas arrancadas ou feridas.

Ele pode ser usado como tutor vivo para as plantas trepadeiras como a baunilha e a pimenteira uma vez que o tronco possui casca lisa e macia (CORREIA, 2009).

Tabela 03 - Utilização do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

Produto	Destino	Uso energético	Uso “não” energético
Ramos pequenos, ramos grandes, caule (podas)	Auto consumo e venda	Lenha para cozinha (meio rural) e lenha para caldeira	- Tutores para plantas trepadeiras - Estacas e postes para vedações
Fruto inteiro	Auto consumo e venda	Combustível para cozinha doméstica (meio rural) e uso industrial (caldeira)	Cinza utilizada como fertilizante
Casca do fruto	Auto consumo e venda	Combustível para cozinha doméstica (meio rural) e uso industrial (caldeira)	- Condicionador do solo - Produção de carvão
Semente	Auto consumo e venda	Combustível para cozinha doméstica (meio rural) e uso industrial (caldeira)	- Material de propagação - Alimentação animal (se for tratado e para as variedades não tóxicas)
Óleo	Auto consumo e venda	- Energia - Iluminação - Biocombustível	Produtos derivados para sabão, lubrificantes, medicina
Torta	Auto consumo e venda	Combustível para cozinha doméstica (meio rural) e uso industrial (caldeira)	Fertilizantes Rações (se for tratado e para as variedades não tóxicas)

FONTE: CORREIA, 2009; OPENSHAW, 2000.

Medicina: Diversas partes da planta, inclusive sementes, folhas e cascas, frescas ou cozidas, são usadas na farmacopéia tradicional e na veterinária. Aplica-se o látex da planta como

cicatrizante hemostático (cura e cicatriza as feridas). A seiva é usada para estancar as hemorragias das feridas uma vez que o látex tem propriedades antimicrobiana contra *Staphylacoccus aurens*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumomae*, *Streptococcus pygenes* e *Candida albicans*. As sementes e óleos são usados como purgativo, bem como também no tratamento de doenças da pele, paralisia, reumatismo e tumores. Segundo estudos recentes desenvolvidos no Japão, demonstraram que as raízes têm propriedades antileucêmicas (CORREIA, 2009; HENNING, 2004; ARRUDA, 2004).

Fertilizante e rações: O emprego dos resíduos da extração do óleo do pinhão manso (cascas ou torta) como fertilizante tem sido efetuado desde que a cultura começou a ser explorada. A torta ou a casca resultante da extração do óleo tem cerca de 6% N (Nitrogênio), 3% P (Fósforo) e 1% K (Potássio) assim como pequenas quantidades de Ca (Cálcio) e Mg (Magnésio). A aplicação de uma tonelada ao solo é equivalente à aplicação de 0,15t de fertilizante mineral NPK 40:20:10 (OPENSHAW, 2000). O elevado teor de matéria orgânica, cerca de 65%, é outra das suas grandes vantagens.

Outro interesse que tem sido explorado é o da sua utilização para a alimentação animal dado os elevados teores de proteína. No entanto a presença de diversos fatores antinutricionais, como inibidores da tripsina e os esterres de forbol, impedem a sua utilização direta, tendo que recorrer-se a métodos de destoxificação complexos e dispendiosos, e eles próprios geradores de poluição pelos solventes utilizados, e não totalmente eficazes. Por exemplo, pesquisadores que estudaram o efeito de 4 métodos de destoxificação físicos e químicos das sementes de pinhão manso com vista a poder utilizar a farinha na alimentação animal, dada a sua riqueza em proteína (CHIVANDI, 2004).

Estes autores concluíram que os métodos de extração tiveram efeito significativo sobre os teores de fatores antinutricionais e composição da farinha reduzindo fortemente os teores de ésteres de forbol até cerca de 0,70 a 0,80 mg, abaixo do teor de 0,11 mg referido para a variedade não tóxica de pinhão manso, e conduziram à completa inativação dos inibidores da tripsina. No entanto estes métodos não conseguiram destoxificar completamente a farinha.

2.3.2 Toxicidade

A toxicidade da torta do pinhão manso é atribuída principalmente à presença de dois componentes nas sementes: uma proteína inativadora de ribossomos (curcina) e a ésteres diterpenos. A curcina é similar à ricina, uma proteína tóxica isolada de sementes de mamona (*Ricinus communis*), que apresenta duas cadeias polipeptídicas, uma com função de lectina e outra capaz de inibir a síntese protéica (STIRPE, 1976). Os diterpenos são substâncias capazes de induzir tumores de pele quando administrados em camundongos. Apesar do que se sabe sobre a curcina e sobre os diterpenos de sementes de pinhão manso, pouco se sabe sobre a presença de proteínas alergênicas nessas sementes e sobre o envolvimento destas proteínas nos efeitos deletérios de pinhão manso (CHEN, HOU, ZHANG, 1988).

2.3.3 Pinhão Manso no Mundo

A Índia é o país que mais trabalhou com esta oleaginosa e ao mesmo tempo com o uso do óleo nos automóveis. Os grandes empresários agropecuários indianos destinam para a semeadura deste cultivo todas as terras improdutivas de suas propriedades, com a finalidade de colher suas sementes e obter seu óleo. Toda a produção de óleo é armazenada e utilizada como combustível das maquinarias agrícolas e de transporte, da agroempresa durante o ano

todo. É uma grande economia que se obtém, além da independência do uso de combustível que é quase todo um produto importado.

Os países da África estão enfrentando a desertificação intensa. Existem projetos nas zonas mais afetadas pelo problema da desertificação em muitos dos países africanos, cuja única finalidade é enfrentar o avanço do deserto. Com este novo uso do pinhão, estes projetos, além de enfrentar um problema muito nocivo como é o avanço do deserto, pretende também enfrentar a falta dos combustíveis para o transporte e agropecuária.

Em 1995, provocado pela situação energética na Nicarágua, foram realizados os primeiros estudos para produzir Biodiesel a partir do óleo de pinhão manso. Em 1996, se processaram duas variedades: Cabo Verde e Nicarágua, coletadas em plantações perto de Manágua. O óleo obtido por extração mecânica foi filtrado e enviado ao processo de transesterificação (SUJATHA e DHINGRA, 1993).

Em Cuba, a produção de Biodiesel a partir de pinhão manso está ainda em estudo. Tem-se destinado 3.710 ha de terra para a produção da oleaginosa, e várias pesquisas têm sido feitas propondo utilizar a transesterificação básica homogênea com hidróxido de potássio e metanol, obtendo conversões de mais de 98 %.

Países da América Latina que desenvolvem projetos com o pinhão manso: Cuba, México, Nicarágua, Belize e Brasil. No continente africano temos: Etiópia, Egito, Burkina Faso, Moçambique, Tanzânia, Sudão e virtualmente todos os países desse continente. Na Ásia estão trabalhando com esta oleaginosa: Nepal, Índia, China, Camboja, Indonésia, Laos e outros países (SHAH, SHARMA, GUPTA, 2004).

2.4 Processos de Extração de Óleos Vegetais

Os diversos processos de extração do óleo diferem muito em custo e eficiência. Estes podem ser divididos em quatro categorias principais: extração com solvente (*Soxhlet*), esmagamento com prensa, extração enzimática em fase aquosa e separação em 3 fases (SHAH, SHARMA, GUPTA, 2004; BRUM, ARRUDA, REGITANO-D'ARCE, 2009).

Como podemos observar a eficiência da extração do óleo dos vários métodos varia bastante, entre 16 e 44%, o destaque maior é para o método de extração com solvente que normalmente apresenta o melhor rendimento (CHEN et al., 2008; GUBITZ, MITTELBACH, TRABI, 1999; ACHTEN et al., 2008; LUQUE DE CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998), como apresentado na **Tabela 04**.

Tabela 04 - Métodos de extração e sua respectiva eficiência.

Método		Rendimento em óleo (%)	Litros de óleo/100 kg de semente
<i>Soxhlet</i>	- Solvente (hexano)	44	47,8
	- Prensa manual	22,6	24,5
Prensagem	- Prensa mecânica	22,9	25,0
	- Prensa industrial	27,0	29,4
Extração aquosa	- Básica	16,7	18,2
	- Com ultrasom	29,5	32,0
	- Via enzimática	28,2	30,6
	- Via enzimática com ultrasom	32,6	35,4

FONTE: CORREIA, 2009; CHEN et al., 2008.

2.4.1 Extração Mecânica

O método mais antigo de extração de óleo consiste na aplicação da pressão ou na prensagem mecânica. Esta é uma prática que data das prensas com alavancas de obtenção do

azeite de oliva, passando pelas prensas tipo parafuso que começaram a ser utilizadas após a I Guerra Mundial, até as prensas modernas contínuas e hidráulicas (BRUM, ARRUDA, REGITANO-D´ARCE, 2009).

As prensas de parafuso contínuas ou *expellers* foram usadas até o advento da extração por solvente. As principais vantagens deste método são o baixo custo inicial de instalação e a não utilização de solventes. Estas prensas são recomendadas para a operação com grão ricos em óleo (algodão, canola, girassol).

A teoria da prensagem considera o fluxo de um fluido newtoniano (viscosidade constante) dentro de um extrusor, sofrendo ação contínua de uma pressão ao longo de todo o comprimento da prensa. Para analisar o comportamento das pressões, a prensa pode ser dividida em três trechos principais: alimentação, processamento e descarga.

Os *expellers* funcionam pela diferença entre a pressão aplicada na massa de grãos e a aplicada na saída da torta. Dessa forma, pode-se dizer que a taxa de compressão é o critério que mais influencia no desempenho da prensa, sendo definida como a razão do volume de material que entra na prensa na sessão de alimentação pelo volume eliminado na sessão de descarga, para cada giro do eixo (SINGH e BARGALE, 2000).



Figura 09 - Prensa ERCITEC modelo MPE-40
FONTE: SINGH e BARGALE, 2000.

2.4.2 Extração com Solvente (Método *Soxhlet*)

A extração de óleo com solvente é um processo de transferência de constituintes solúveis (o óleo) de um material inerte (a matriz graxa) para um solvente com o qual a matriz se acha em contato. Os processos que ocorrem são meramente físicos, pois o óleo transferido para o solvente é recuperado sem nenhuma reação química.

O primeiro aparelho para extração dos lipídios em matrizes graxas foi desenvolvido por *Franz von Soxhlet* em 1879 que ressaltou a importância do grau de trituração da amostra quanto à duração e eficácia do processo. No processo de liberação extrativa, levam-se em conta três etapas principais: a penetração do solvente no tecido; a formação de uma miscela intracelular e, a difusão do extrato na miscela externa. Consiste no tratamento sucessivo e intermitente da amostra imersa em um solvente puro (éter de petróleo, éter dietílico ou *n*-hexano), graças à sifonagem e subsequente condensação do solvente aquecido dentro do balão que está na base do aparelho.

O método clássico de *Soxhlet* é sem dúvida a técnica mais difundida para extração de lipídeos, sendo uma das principais metodologias adotadas como referência de eficiência da extração. As mais notáveis vantagens que este método apresenta são a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, visto que o calor aplicado para o processo de evaporação é constante; é uma metodologia muito simples que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma quantidade maior de óleo em relação a outros métodos, sem a necessidade de filtração da miscela após o término da extração, pois a amostra esteve envolta no cartucho durante todo o procedimento (LUQUE DE CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998; BRUM, 2004).

A escolha do solvente ideal para a extração de lipídeos deve apresentar propriedades como: alta solubilidade em óleo a baixas temperaturas; alta seletividade pela substância a ser extraída; ser inerte quimicamente; baixa viscosidade e tensão superficial para garantir boa percolação e umedecimento superficial; possuir estreita faixa de ebulição e ser imiscível em água, evitando a formação de misturas azeotrópicas.

O solvente universalmente adotado nas indústrias de extração de óleo é o *n*-hexano. Trata-se de um derivado do refino do petróleo e o que chega às indústrias é uma mistura de frações *n*-parafínicas, apresentando uma faixa de temperatura de volatilização. Este solvente atende aos requisitos por ser totalmente apolar e dissolver prontamente o óleo, assim como ter baixo calor latente de ebulição, não atacar canalizações e os aparelhos em contato, apesar das desvantagens de alta inflamabilidade, explosividade e toxicidade (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

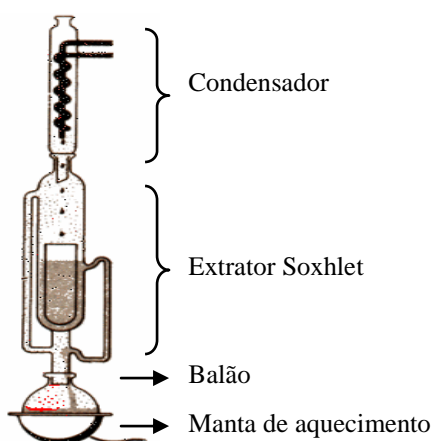


Figura 10 - Aparelhagem do processo de extração com solvente (*Soxhlet*).
FONTE: OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006.

Existem vários métodos para extração do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), que são semelhantes aos aplicados as outras espécies. Arruda e colaboradores (2004) afirmam que as sementes de pinhão manso fornecem de 50 a 52% de óleo se extraído com solvente e 30 a 35% em caso de extração por prensagem (ARRUDA, 2004).

2.5 Composição Química dos Óleos e Gorduras

Definem-se óleos e gorduras como substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) de origem animal, vegetal ou microbiana formadas predominantemente pela esterificação do glicerol com ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), sendo comumente chamados de triacilglicerídeos ou triglicerídeos (**Figura 11**).

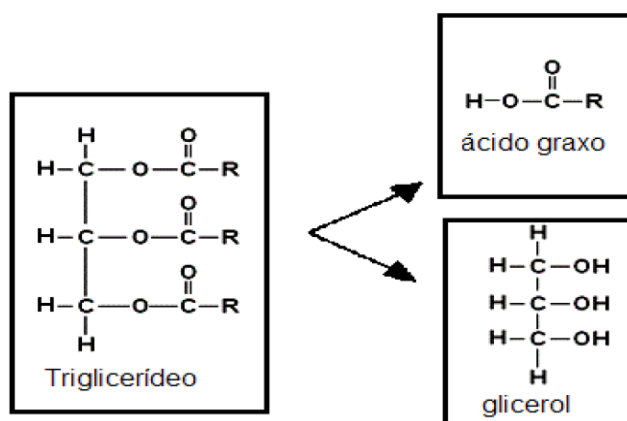


Figura 11 - Composição química dos triglicerídeos.

FONTE: GOMES, 2009.








A análise da composição dos ácidos graxos constitui o primeiro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto e/ou seus produtos de transformação. Para determinar a composição dos ácidos graxos, métodos cromatográficos (cromatografia líquida ou gasosa) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio podem ser utilizados. Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos geralmente, por ácidos carboxílicos que contém 4 a 30 átomos de carbono e podem ser saturados ou insaturados (GOMES, 2009).

Os óleos são líquidos, e as gorduras são sólidas à temperatura ambiente. Esta diferença física está relacionada a proporção das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triacilglicerídeos. Os óleos são formados principalmente por ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras por ácidos graxos saturados (MORETTO e FETT, 1998). Quanto maior

o número de insaturações, menor o ponto de fusão, características dos óleos líquidos. Em contraposição, os óleos sólidos ou gorduras possuem menor número de insaturações e maior ponto de fusão, à temperatura ambiente. A **Tabela 05** apresenta os principais ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras.

A distinção dos óleos com base no seu grau de insaturação, no tamanho das moléculas e pela presença ou não de grupos químicos reflete diretamente na qualidade do biocombustível produzido. Dessa forma, quanto maior a cadeia hidrocarbônica, maior o número de cetano, a lubricidade do combustível, o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Conseqüentemente as moléculas muito grandes devido ao processo de pré-aquecimento tornam o combustível de uso difícil em regiões com temperaturas baixas.

Tabela 05 - Principais ácidos graxos insaturados de óleos e gorduras.

ÁCIDOS GRAXOS	
ESTRUTURA	NOMENCLATURA (TRIVIAL/SISTEMÁTICA)
MONO-INSATURADOS	
I. 	ácido miristoleico/ (9Z)-ácido tetradecenóico
II. 	ácido palmitoleico/ (9Z)-ácido hexadecanóico
III. 	ácido oleico/ (9Z)-ácido octadecenóico
POLI-INSATURADOS	
IV. 	ácido linoleico/ (9Z,12Z)-ácido octadecadienóico
V. 	ácido α-linolênico/ (9Z,12Z,15Z)-ácido octadecatrienóico
VI. 	ácido γ-linolênico/ (6Z,9Z,12Z)-ácido octadecatrienóico
VII. 	ácido aracdônico/ (5Z,8Z,11Z,14Z)-ácido eicosatetraenóico

FONTE: MORETTO e FETT, 1998.

Quanto às insaturações, quanto menor o número de duplas ligações, maior a cetanagem do combustível, ocasionando uma melhor qualidade da combustão. Por outro lado, um aumento no número de cetano ocasiona também um aumento no ponto de névoa e de

entupimento. Entretanto, a armazenagem ou transporte de combustível com número de insaturações elevado (menos estáveis) provocam a oxidação, degradação e polimerização do mesmo, ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos.

Os óleos saturados do tipo esteárico ou palmítico são pouco fluídos (grande viscosidade), mas são resistentes à oxidação. Encontram-se normalmente no estado sólido à temperatura ambiente. Geralmente, apresentam um índice de cetano excelente. Porém, sua alta viscosidade, aliados à resistência à oxidação dificultam a sua degradação, remoção e limpeza (GOMES, 2009).

A **Tabela 06** apresenta a composição química de alguns óleos vegetais, dos quais destacamos o óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), que apresenta predominância dos ácidos graxos oléico (C18:1) e linoléico (C18:2).

Tabela 06 - Composição química de alguns óleos vegetais utilizados na produção de biocombustíveis.

Ácido Graxo	Massa Molecular	Mamona	Girassol	Soja	Milho	Coco	Pinhão Manso	Canola	Dendê
C10:0	200,32	-	-	-	-	6,0	-	-	0,1
C12:0	228,38	-	-	-	-	46,7	-	-	0,9
C14:0	256,43	-	0,1	0,1	-	18,3	-	0,1	1,3
C16:0	254,42	2,3	6,0	10,3	9,9	9,2	16,4	3,9	43,9
C18:0	284,49	3,0	5,9	4,7	3,1	2,9	5,4	3,1	4,9
C18:1	250,47	9,0	16,1	22,5	29,1	6,9	40,3	60,2	39,0
C18:1 _{10H}	294,43	80,3	-	-	-	-	-	-	-
C18:2	280,45	4,5	71,4	54,1	56,8	1,7	37,0	21,1	9,5
C18:3	278,45	-	0,6	8,3	1,1	-	-	11,1	0,3

FONTE: COBEQ, 2009.

2.6 Características Físico-Químicas do Óleo do Pinhão Manso (*Jatropha curcas L.*)

O óleo do pinhão manso representa o produto de maior valor da planta. A grande vantagem deste óleo sobre os restantes óleos vegetais produzidos no Brasil é que ele possui características físico-químicas adequadas para a produção de biocombustível.

Quando comparado a outros óleos vegetais pode-se destacar características como (FOIDL et al., 1996; SALIMON e ABDULLAH, 2008; TAPANES, 2008; BOLIGON et al., 2011):

- Menor teor de fósforo do que o óleo de soja. O fósforo pode potencializar a formação de sabões e ácidos graxos, responsável pelo entupimento dos filtros e depósitos em injetores de motores; melhor estabilidade à oxidação do que os óleos de soja e o girassol, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do Biodiesel, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação do éster.
- Baixo ponto de solidificação do óleo de pinhão manso, inferior a 10°C negativos, bastante diferente dos valores atribuídos aos óleos de macaúba e de dendê, em torno de 15°C positivos, aspecto que pode favorecer o emprego nas regiões de clima temperado.
- Baixa viscosidade e densidade. Cada biocombustível possui uma viscosidade apropriada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão.

Outros aspectos positivos referem-se à possibilidade de armazenagem das sementes por longos períodos de tempo, sem os inconvenientes da deterioração do óleo por aumento da

acidez livre, conforme acontece com os frutos de dendê e da macaúba, os quais devem ser processados o mais depressa possível.

Tabela 07 - Caracterização físico-química do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) de diferentes países.

Análises	Variedades				
	MG/Brasil	Cabo Verde	Nicarágua	Portugal	Cuba
Teor de AGL* (%)	0,96	0,29-0,40	0,60-1,27	4,2	0,95
Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,9069	-	-	0,9205	0,9184
Índice de Refração a 25°C	1,4680	-	-	1,47	1,46
Índice de Saponificação	189,0	192,4	190,1	190,0	189,4
Índice de Iodo	97,0	95,2	106,6	98,0	95,5
Índice de Peróxido	9,98	-	-	-	-
Ponto de Solidificação (°C)	< -10,0	-	-	< -13,0	< -10,0
Insaponificáveis (%)	1,1	1,08	0,79	-	-
Cor ASTM	1	-	-	-	1
Cinzas (%)	< 0,1	-	-	-	0,058
PCS (MJ/kg)	39,14	-	-	38,38	40,12
Massa Molecular Média	866	-	-	-	-
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	31,5	38,8	37,0	-	35,6
Miscibilidade em diesel	sim	Sim	sim	sim	Sim
Radicais graxos dos glicerídeos (%):					
Ácido Palmítico	14,3	15,1	13,6	-	16,1
Ácido Palmitoléico	1,3	0,9	0,8	-	0,8
Ácido Esteárico	5,1	7,1	7,4	-	6,9
Ácido Oléico	41,1	44,7	34,3	-	40,1
Ácido Linoléico	38,0	31,4	43,2	-	35,4
Ácido Linolênico	0,2	0,2	0,2	-	0,3

*AGL = ácido graxo livre

FONTES: FOIDL et al., 1996; TAPANES, 2008; LANG, 2001.

Além das vantagens apresentadas, que certamente colocam o pinhão manso entre as oleaginosas mais promissoras da atualidade, as variações de acidez nas sementes são pouco

expressivas, mesmo nos períodos longos de armazenamento. Com efeito, sementes condicionadas em sacos, durante mais de 1 ano, por moradores de Riacho da Cruz, apresentaram acidez livre inferior a 6%. Por outro lado, a manutenção de grãos recém coletados em dessecadores por períodos até 6 meses não implica em alterações substanciais do grau de acidez das amostras, cujo teor em ácidos graxos livres foi sempre inferior a 2%.

A preservação das sementes do pinhão manso durante longos períodos de tempo constitui efetivamente, em um dos aspectos mais favoráveis desta espécie *Euphorbiaceae*, o que resultará em menores custos de sua produção agrícola, certamente bem inferiores aos de outras culturas oleaginosas, como dendê ou macaúba, cujos frutos são rapidamente deterioráveis, motivo por que se exige seu processamento no máximo 48 horas após a coleta (BOLIGON et al., 2011).

A auto-oxidação do óleo de pinhão manso durante a estocagem pode, contudo, ser acelerado por ação de calor, oxigênio ou traços de metais pesados, e de seus cátions, comumente presentes nos materiais empregados na fabricação dos tanques de armazenagem, o que pode conduzir ao desenvolvimento de reações laterais, como a formação dos aldeídos saturados ou de compostos corrosivos. Por tais razões, os estudos preliminares devem ser conduzidos também para avaliar e minimizar, talvez por adição de inibidores, os efeitos da auto-oxidação dos óleos insaturados. Sem considerar as cascas do fruto, cujo aproveitamento para geração de vapor nas caldeiras atende de maneira eficiente às necessidades energéticas na fase industrial do processamento das sementes. A torta residual, representada pela casca e albúmen da semente, terá emprego direto como fertilizante de qualidade ímpar, tendo em vista os índices elevados de nitrogênio (BOLIGON et al., 2011).

Com o advento do Programa Brasileiro de Biodiesel, o pinhão manso foi incluído como uma alternativa para fornecimento de matéria-prima. Esta escolha baseia-se na expectativa de que essa planta possua alta produtividade de óleo, tenha baixo custo de produção por ser

perene e seja extremamente resistente ao estresse hídrico, o que seria uma vantagem significativa principalmente na região semi-árida do país.

2.7 Processos Químicos para obtenção de Biocombustível

A principal fonte estudada para os substitutos de diesel têm sido os óleos vegetais que são compostos químicos denominados de triglicerídeos.

Deve-se destacar que na primeira metade do século XX, os óleos vegetais *in natura* ou seus derivados foram usados em motores à combustão interna, principalmente em situações emergenciais como nas crises de abastecimento mundial de petróleo devido às guerras. Entretanto a utilização do óleo vegetal *in natura* como substituto do diesel possui várias barreiras que impedem seu uso nos motores diesel convencionais, apesar de ser favorável do ponto de vista energético (MA e HANNA, 1999; CHANG e WAN, 1947; SRIVASTAVA e PRASSAD, 2000).

A combustão direta do óleo vegetal leva à formação de goma devido à oxidação, decomposição do glicerol gerando acroleína (substância muito tóxica) e à polimerização através das ligações duplas dos triglicerídeos durante a armazenagem e combustão, por causa da composição e da quantidade de ácidos graxos livres, podendo causar também carbonização na cabeça do injetor, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, formação de depósitos de carbono, problemas na atomização do combustível por causa da alta viscosidade e baixa volatilidade dos óleos vegetais (que interfere no processo de injeção e leva à combustão incompleta), isto é, o conjunto dessas características causa má partida do motor a frio, falha e atraso na ignição (BARNWAL e SHARMA, 2005).

Com o objetivo da utilização dos biocombustíveis na substituição do diesel, os óleos vegetais têm sido modificados de forma a contornar esses problemas através de reações

químicas que modifiquem a estrutura molecular dos óleos vegetais e gorduras animais. A seguir são apresentadas duas rotas tecnológicas utilizadas na transformação química dessas moléculas para a produção de biocombustíveis (AGARWAL, 2007).

2.7.1 Craqueamento ou Pirólise

O processo de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal ou gordura, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades semelhantes às do diesel, gases e gasolina de petróleo, que podem ser usados diretamente em motores de combustão interna do ciclo diesel. Esta reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador, portanto, o craqueamento pode ser térmico ou catalítico.

Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados.

O craqueamento de óleos e gorduras tem sido investigado há mais de 100 anos, especialmente em áreas carentes de produção de petróleo. Um dos primeiros experimentos foi realizado durante a primeira guerra mundial com o objetivo de sintetizar petróleo. A partir de então, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com diferentes matérias-primas, tanto vegetais como animais (ALENCAR, ALVES, CRAVEIRO, 1983; LANDIS, CRAVER, BARTON, 1992; BILLAUD et al., 1995; LIMA, RUBIM, SUAREZ, 2004; ADEBANJO, DALAI, BAKHSHI, 2005; SADRAMELI e GREEN, 2007).

Os produtos do processo de craqueamento incluem parafinas e oleofinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e acroleína. Entretanto o tamanho das moléculas depende do tipo de triacilglicerídeo utilizado e das reações consecutivas ao craqueamento, sendo este processo considerado de difícil caracterização. Desta forma, o controle de formação dos produtos é considerado muito complexo, pois depende de diversos fatores como temperatura, atmosfera, presença de catalisador, etc. (CHANG e WAN, 1947). A **Figura 12** mostra algumas das reações que podem ocorrer durante o craqueamento.

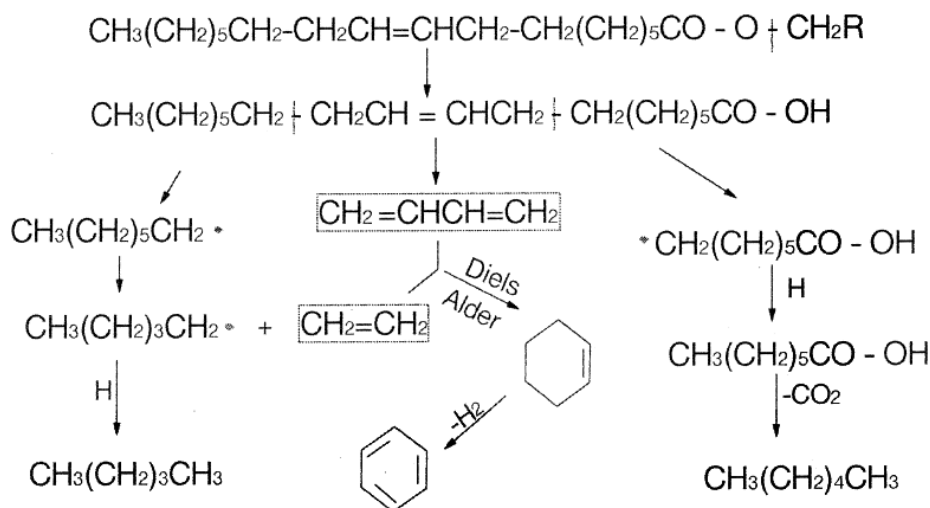


Figura 12 - Mecanismo da decomposição térmica dos triacilglicerídeos.

FONTE: MA e HANNA, 1999; TAPANES, 2008.

Entretanto já é conhecido e aceito que os triacilglicerídeos sofrem uma decomposição primária formando ácidos carboxílicos, cetenos e acroleína, conforme descrito na etapa (i) da **Figura 13**. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por descarboxilação ou descarbonilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da **Figura 13**. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um

hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações (ROCHA FILHO, BRODZKI, DJÉGA-MARIADASSOU, 1993; GUSMÃO, BRODZKI, DJÉGA-MARIADASSOU, 1989; SUAREZ et al., 2007; MAHER e BRESSLER, 2007).

Estudos detalhados desse processo revelaram a sua ocorrência em duas etapas distintas e sucessivas. A primeira etapa é caracterizada pela formação de espécies ácidas, chamada de craqueamento primário; já a segunda etapa é caracterizada pela degradação dos ácidos produzidos durante a primeira etapa, sendo denominada de craqueamento secundário (LANDIS, CRAVER, BARTON, 1992; IDEM, KATIKANENI, BAKHSHI, 1996).

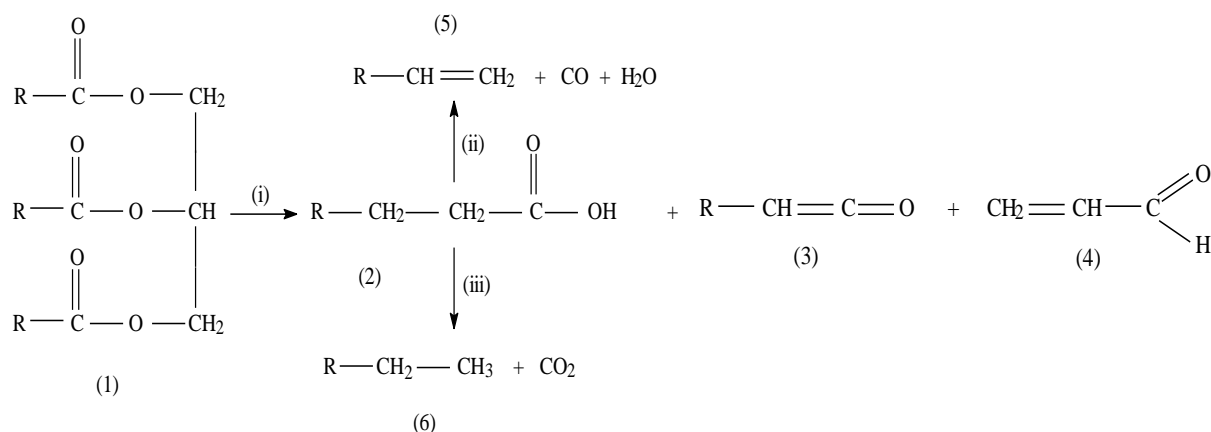


Figura 13 - Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. FONTE: SUAREZ et al., 2007.

O craqueamento primário corresponde, principalmente, à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicéridica e o resto da cadeia do óleo ou gordura. O número de átomos de carbono nas cadeias dos ácidos e do ceteno depende diretamente da composição do triglicerídeo em questão (**Figura 14**), uma vez que a clivagem de ligações carbono-carbono demanda uma maior quantidade de energia do que se verifica necessário no rompimento de ligações carbono-oxigênio e, portanto, acontecem com frequência menor.

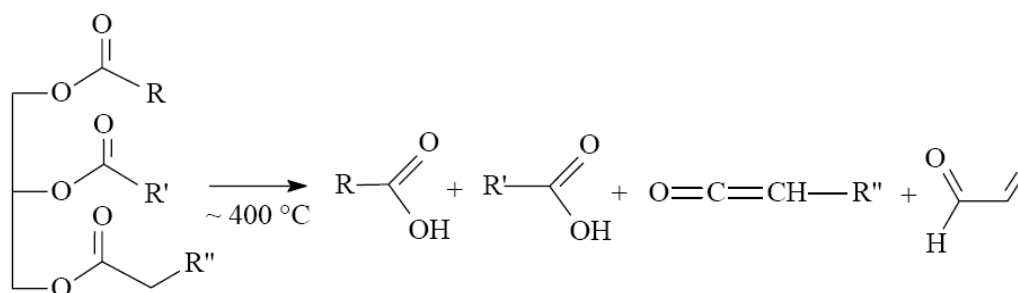


Figura 14 - Reação global para o craqueamento primário.

FONTE: QUIRINO, 2006.

Durante o craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário. Esse processo de desoxigenação pode ocorrer por duas rotas distintas: a descarboxilação e a descarbonilação. Estes dois mecanismos geram produtos diferentes; enquanto a descarbonilação fornece monóxido de carbono, água e alcenos terminais, a descarboxilação fornece dióxido de carbono e alcanos lineares. Experimentalmente, verificou-se, por meio da composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode favorecer uma determinada rota (QUIRINO, 2006).

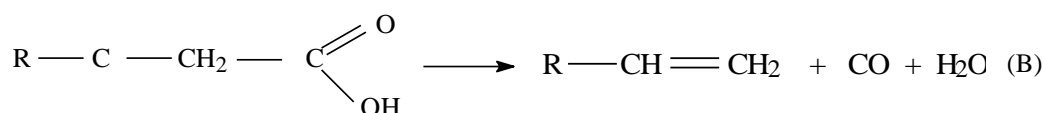
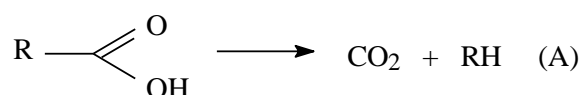


Figura 15 - Craqueamento secundário: rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento primário (A = descarboxilação e B = descarbonilação).

FONTE: QUIRINO, 2006.

O craqueamento catalítico é caracterizado pelo uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos

produtos. Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos e gorduras, com destaque para as zeólitas, os óxidos metálicos, argilas pilarizadas, carbonato de cálcio, sílica e alumina (VONGHIA et al., 1995; DANDIK e AKSOY, 1998; SANG et al., 2003).

As zeólitas vêm sendo bastante estudadas como catalisadores na conversão de óleos vegetais ou gorduras em hidrocarbonetos com destaque para a HZSM-5, a qual vem sendo empregada por apresentar elevada acidez acoplada à sua alta seletividade, ocasionando a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e principalmente aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno, comparáveis à fração da gasolina do petróleo (MAHER e BRESSLER, 2007; IDEM, KATIKANENI, BAKHSHI, 1996).

Várias zeólitas têm sido estudadas na tentativa de minimizar a fração gasosa e maximizar a fração líquida. Uma das alternativas é o catalisador mesoporoso tipo MCM-41, o qual tem mostrado seletividade para a produção de hidrocarbonetos lineares da faixa de ponto de ebulição do óleo diesel (TWAIQ, MOHAMED, BHATIA, 2003; TWAIQ et al., 2003).

2.7.2 Transesterificação

Na reação de transesterificação o triglicerídeo reage com um álcool simples (metanol ou etanol), formando ésteres (metílico ou etílico), que constituem o Biodiesel, e glicerol. Como triglicerídeos, podem ser usados óleos de diversas oleaginosas, de acordo com a maior disponibilidade de cada região, e também gorduras animais. O álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de Biodiesel, devido ao caráter reversível da reação. Pode ser utilizada catálise ácida, básica ou enzimática, ou utilizando fluidos supercríticos, sendo a catálise

básica a mais utilizada para a produção industrial (KUSDIANA, SAKA, 2001). A **Figura 16** mostra a reação global de transesterificação.

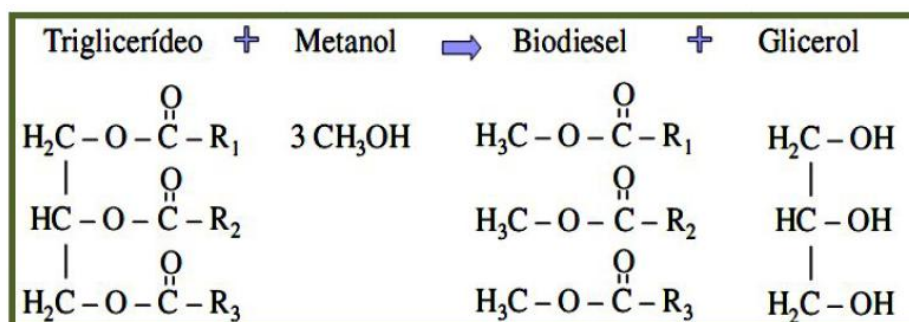


Figura 16 - Reação de transesterificação.
 FONTE: SUAREZ et al., 2007.

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários, nas reações (i) a (iii) da **Figura 17**. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do monoálcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações (i), (ii) e (iii) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoálcoois (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986).

Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou monoálcoois), conforme reação (iv) da **Figura 17**. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos (FREEDMAN, BUTTERFIELD, PRYDE, 1986).

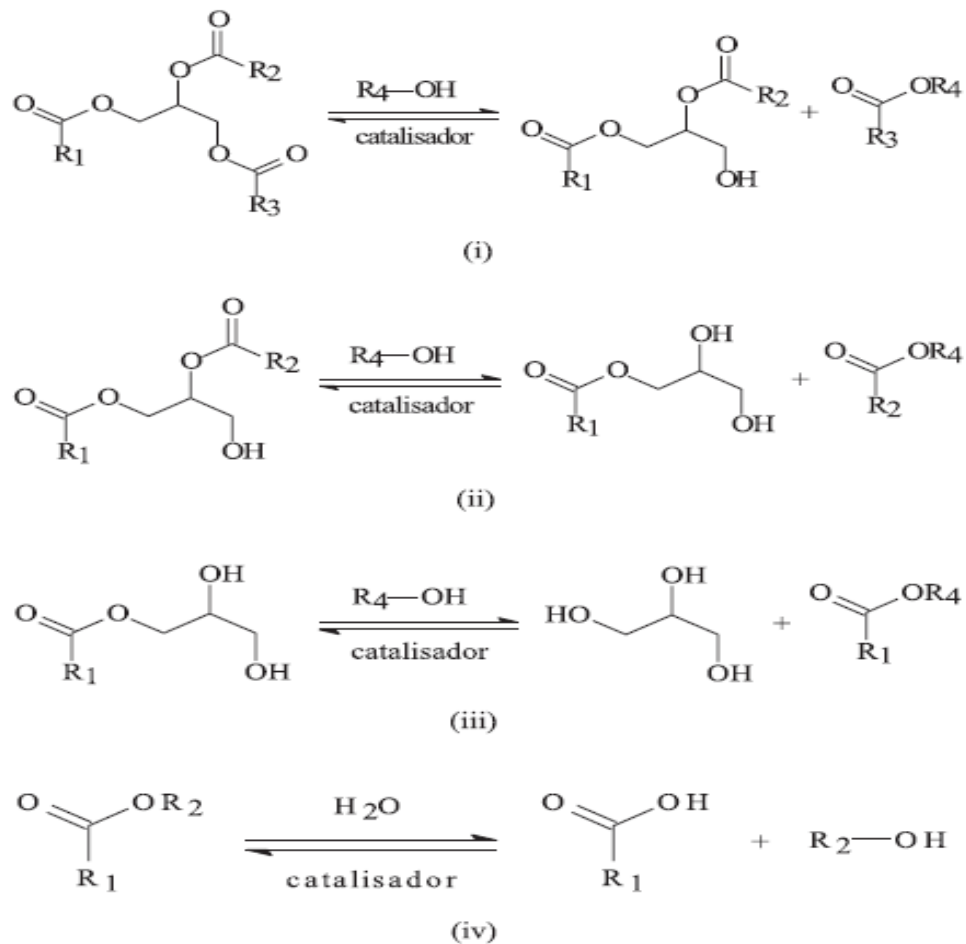


Figura 17 - Reações envolvidas na transesterificação de triglicerídeos.
 FONTE: SUAREZ et al., 2007.

2.8 Co-produtos da Produção de Biocombustíveis

A viabilização econômica e ambiental do uso do Biodiesel em substituição gradual ao diesel de petróleo depende, dentre outros fatores, do bom aproveitamento dos co-produtos gerados na cadeia produtiva. Os principais co-produtos são: as cascas dos frutos e sementes, obtidos logo após a colheita; as tortas, obtidas após a extração do óleo de sementes de oleaginosas; e a glicerina, gerada após o processo de conversão de triglicerídeos em Biodiesel por meio de transesterificação, os quais, em conjunto, representam mais de 50% da massa inicial de sementes utilizada na cadeia agroindustrial. Assim, faz-se necessário desenvolver formas de utilização destes produtos a fim de agregar renda à cadeia produtiva do Biodiesel e

minimitizar seu passivo ambiental (KUMAR et al., 2010). No entanto, a diversificação da matéria-prima, com o uso de oleaginosas como a mamona, canola, girassol e pinhão manso deve ocorrer em um futuro próximo o aumento substancial do volume de co-produtos gerados ao longo da cadeia de produção.

No processamento de uma tonelada de sementes de pinhão manso geram-se cerca de 380 kg de casca, 350 kg de óleo e 270 kg de torta. As composições químicas da casca da semente, do albúmen, da torta sem casca de pinhão manso e da torta com casca de pinhão manso estão apresentadas na **Tabela 8** (SATURNINO et al., 2005).

Tabela 08 - Composição química da casca (epicarpo), do albúmen, da torta sem casca e da torta com casca do pinhão manso.

Itens	Casca (epicarpo)	Albúmen	Torta s/casca	Torta c/casca ¹
Matéria seca (%)	89,8 - 90,4	94,2 - 96,9	90,2- 97,8	91,58
Extrato etéreo (% da MS)	0,5 - 1,4	42,9 - 59,1	0,3 - 1,5	24,16
Proteína bruta (% da MS)	4,3 - 4,5	22,2 - 31,1	56,4 - 63,8	25,43
Nitrogênio não protéico (%NT)	-	-	7,8 - 9,0	-
Nitrogênio insolúvel em pepsina (% NT)	-	-	5,9 - 7,0	-
Fibra em detergente neutro (% da MS)	83,9 - 89,4	3,5 - 6,1	8,1 - 13,1	44,46
Fibra em detergente ácido (% da MS)	74,6 - 78,3	2,4 - 3,0	5,7 - 7,0	43,15
Lignina (% da MS)	36,72 - 47,5	0,0 - 0,2	0,1 - 0,7	-
Cinzas (% da MS)	2,8 - 8,4	3,4 - 5,0	9,6 - 10,4	5,8
Carboidrato solúvel (% da MS)	-	3,4 - 4,4	0,1 - 10,3	-
Amido (% da MS)	-	4,9 - 5,7	6,8 - 11,2	-
Energia Bruta (MJ/kg de MS)	19,3 - 19,5	28,5 - 31,1	17,8 - 19,2	-
Cálcio (% da MS)	-	-	0,48	-
Fósforo (% da MS)	-	-	0,41	-
Potássio (% da MS)	-	4,9 - 5,7	6,8 - 11,2	-

MS = Matéria Seca

¹ obtido após extração do óleo de sementes por prensa hidráulicas (extração a frio).

FONTE: MAKKAR e BECKER, 2009.

Estudos têm mostrado que a torta do pinhão manso pode ser útil também como fertilizante e para a produção de biogás (GUBITZ, MITTELBAACH, TRABI, 1999). Na produção de grãos, o epicarpo (casca do fruto) constitui o principal co-produto gerado. As cascas dos frutos geralmente são removidas ainda na lavoura pelo produtor. Devido à sua baixa densidade, o transporte deste co-produto para outras localidades, para posterior processamento e utilização, acaba não sendo interessante.

A casca da semente, por apresentar alto teor de lignina, apresenta limitações para uso na alimentação de ruminantes, sendo mais conveniente utilizá-la como insumo calorífico. A presença da casca reduz o teor de proteína bruta, amplia os teores de fibra insolúvel em detergente neutro e de lignina e, reduz a fração potencialmente degradável da matéria seca da torta. Além disso, praticamente impede seu uso na alimentação de animais não-ruminantes. Todavia a adoção de tortas de pinhão manso decorticados deve ser analisada sob o aspecto de viabilidade operacional e econômica nas unidades de extração de óleo (SATURNINO et al., 2005).

A torta de pinhão manso sem presença de casca apresenta-se como concentrado protéico, com alto valor de proteína bruta, superior ao encontrado em tortas de outras oleaginosas como soja, algodão, girassol, mamona, dendê, canola e nabo-forrageiro. A torta de pinhão manso com casca, obtido após extração do óleo de sementes por prensa hidráulicas (extração à frio), contém alto teor de extrato etéreo (24,16%, base seca) e teor de proteína bruta entre 40 a 45% do valor da torta de pinhão manso sem casca (MAKKAR e BECKER, 2009; AREGHEORE, BECKER, MAKKAR, 2003).

Em estudos que estimaram a energia metabolizável (EM) da torta sem casca de pinhão manso foram obtidos valores correspondentes a 81% da EM da torta sem casca de soja. A composição em aminoácidos essenciais da torta sem casca de pinhão manso assemelha-se ao

da soja, exceto nos níveis de lisina e aminoácidos sulfurosos, menor e maior, respectivamente (MARTINEZ-HERRERA et al., 2006; CHIVANDI et al., 2006).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos materiais, equipamentos e metodologia experimental utilizadas nos ensaios de caracterização do fruto do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), os diferentes processos de extração, as caracterizações do óleo “*in natura*”, assim como os métodos de obtenção do Biodiesel, do Bio-óleo e suas respectivas caracterizações físico-químicas. A **Figura 18** apresenta o fluxograma geral dos experimentos realizados neste trabalho.

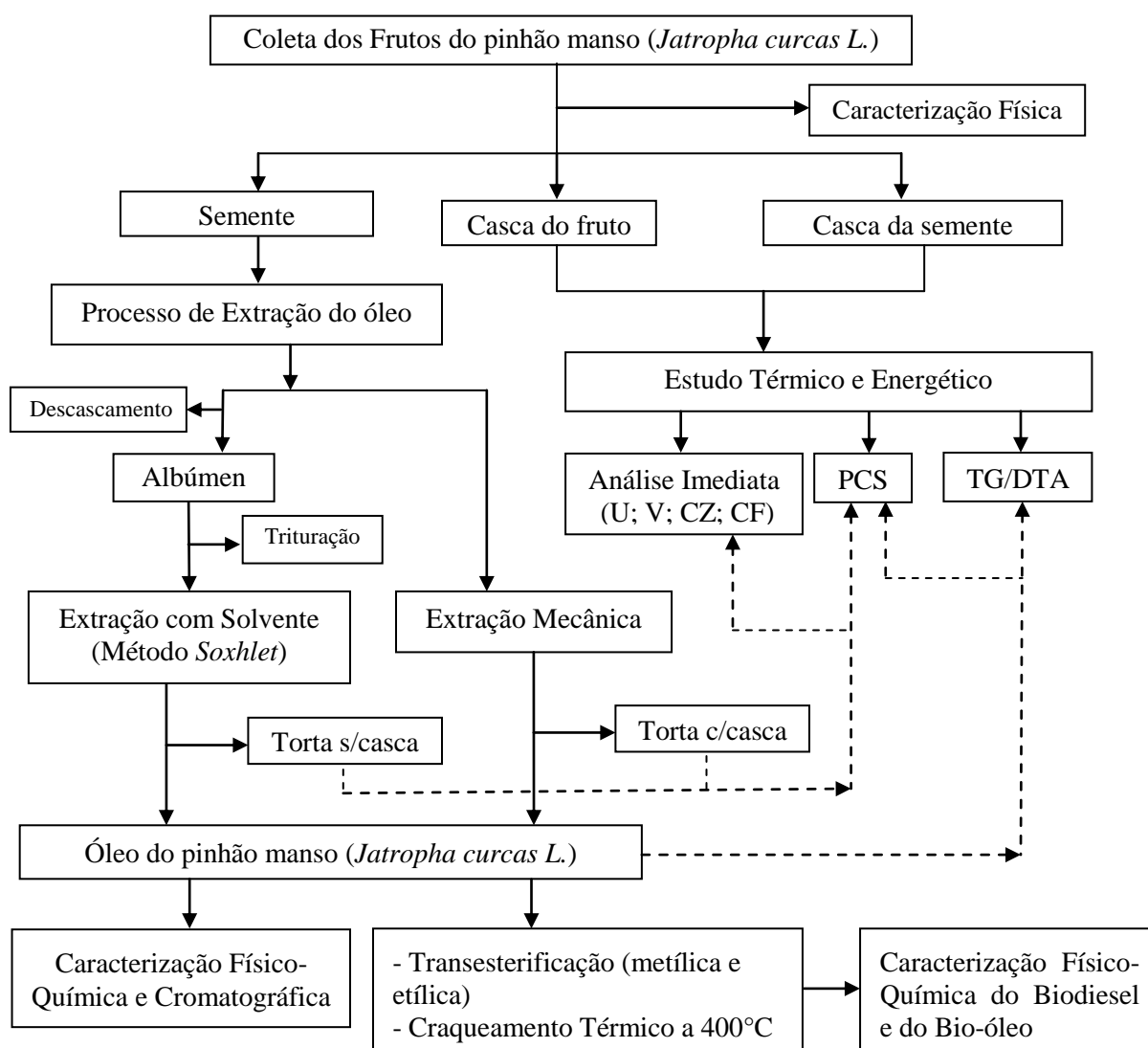


Figura 18 - Fluxograma geral dos experimentos.

3.1. Local de coleta

As coletas das amostras (frutos da *Jatropha curcas L.*) foram realizadas em um viveiro na propriedade Jatobá localizada no município de Itacoatiara-AM, na estrada AM-010, km 240 sentido Manaus-Itacoatiara (**Figura 19**) no período de julho de 2008 a Março de 2010, conforme descrito na **Tabela 09**.

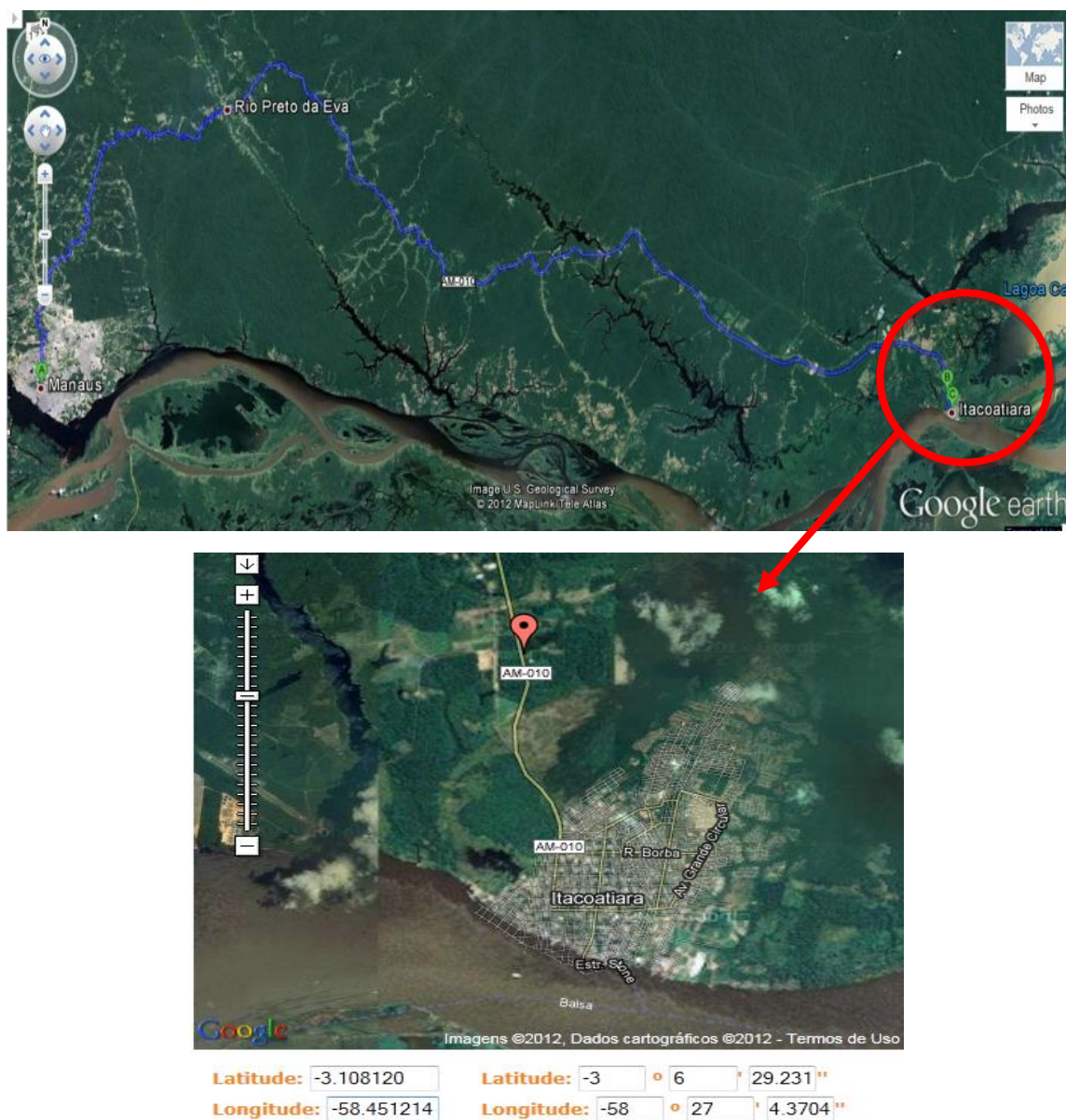


Figura 19 - Imagem de satélite do percurso Manaus (A) - Itacoatiara (C), com destaque para o local da plantação de pinhão manso (B) e suas coordenadas geográficas.

FONTE: Google Earth

Os frutos são produzidos durante o ano todo a partir dos seis meses de vida, porém a produção máxima ocorre quando a planta completa quatro anos de vida, desta forma pudemos acompanhar a evolução da planta relacionando o teor de óleo nas sementes.

Tabela 09 - Período de coleta dos frutos do pinhão manso.

NÚMERO DA COLETA	PERÍODO DE COLETA
1	Julho/2008
2	Novembro/2008
3	Março/2009
4	Julho/2009
5	Novembro/2009
6	Março/2010

Os frutos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) podem ser classificados em diferentes fases de maturação, o que dificulta a coleta desta espécie. A **Tabela 10** apresenta estes estágios cuja classificação é feita com base nas colorações distintas, conforme mostra a **Figura 20**. De acordo com a EMBRAPA (2009) os frutos devem ser colhidos quando estes se apresentarem amarelados e com partes marrons, ou seja, nas fases 4 e 5.

Tabela 10 - Fases de maturação de frutos e sementes do pinhão manso.

Fases de Maturação	Descrição
F1	Frutos totalmente verdes e sementes brancas.
F2	Frutos verdes com pontos amarelos e sementes escurecidas.
F3	Frutos verdes com mais de 50% de coloração amarela e sementes pretas.
F4	Frutos esverdeados com partes amarelas e marrons e sementes pretas.
F5	Frutos amarelos com partes marrons com início de deiscência e sementes pretas.
F6	Frutos marrom escuro, secos e deiscentes.

FONTE: EMBRAPA, 2009; DRANSKI et al., 2010.



Figura 20 - Fases de maturação de frutos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).
FONTE: EMBRAPA, 2009; DRANSKI et al., 2010.

A coleta foi realizada com os frutos nas fases “F4” e “F5” (conforme Tabela 10) de forma manual. As amostras (frutos inteiros) foram enviadas de Itacoatiara para o Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) em Manaus, acondicionadas em sacos plásticos pretos. No laboratório as amostras foram estocadas em local arejado e a temperatura ambiente até a caracterização física dos frutos.

3.2 Caracterização Física dos frutos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)

Realizou-se a caracterização física a partir da amostragem de 20 frutos em cada coleta. Todas as partes que compõem o fruto foram avaliadas morfometricamente pelo comprimento (a), largura (b) e distância entre o comprimento e a largura (c), utilizando paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm. As medidas do diâmetro geométrico (d_g) e da esfericidade (ϕ) foram calculadas para as médias de cada coleta pelas equações 1 e 2 (SIRISOMBOON et al., 2007):

$$d_g = abc^{1/3} \quad (1)$$

$$\phi = abc^{1/3} / a = d_g / a \quad (2)$$

Também foi avaliada a massa de todas as partes do fruto, para as amostras selecionadas, utilizando uma balança analítica marca BEL Engineering modelo 210A, com precisão de 0,0001 g.

3.3 Processos de Extração do Óleo

No Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) da Universidade Federal do Amazonas foram realizados dois métodos de extração de óleo: o processo de extração com solvente (método *Soxhlet*) e o processo de extração mecânica.

3.3.1 Extração com solvente (Método *Soxhlet*)

O albúmen (semente sem casca) foi previamente seco em estufa a 60°C por 24 horas. A etapa seguinte foi de trituração, a fim de se obter redução do tamanho da partícula com granulometria homogênea e uma maior superfície de contato com o solvente utilizado para a extração do óleo.

O método *Soxhlet* utiliza um aparato que permite a extração de lipídeos através da contínua passagem de um solvente pela amostra (**Figura 21**). A operação de extração com solvente (método *Soxhlet*) seguiu o seguinte procedimento:

- Trituração, das sementes descascadas (albúmen) e secas, em liquidificador comum;
- Pesagem do balão (limpo e seco) do sistema de extração;

- Pesagem de aproximadamente 100 g da amostra triturada numa balança analítica utilizando vidro relógio e depois colocada no cartucho (papel de filtro);
- Transferência do cartucho contendo a amostra para o extrator *Soxhlet* e fechamento com algodão, para auxiliar na distribuição uniforme do solvente na amostra;
- Conexão do sistema: extrator *Soxhlet* e balão;
- Adição de 150 mL do solvente (*n*-hexano P.A. marca NUCLEAR) na parte superior do aparelho para entrar em contato com o cartucho contendo a amostra;
- Fechamento do sistema completo (extrator balão e condensador);
- Aquecimento do sistema na temperatura de ebulição do solvente (70°C);
- Tempo de reação: 6 horas após a ebulição do solvente e início do gotejamento.

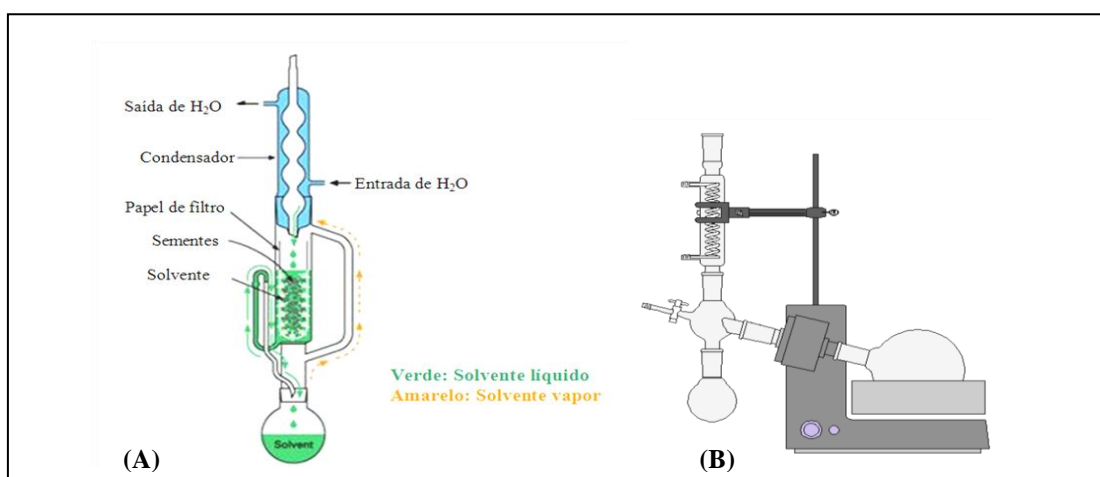


Figura 21 - Aparato da extração com solvente - Método *Soxhlet* (A) e rotoevaporador para separação do solvente do óleo (B).
 FONTE: LUQUE DE CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998.

O solvente liberado da extração, ao atingir seu ponto de ebulição, entra em contato com a parede fria do condensador acoplado, e é, assim, recuperado para nova extração, retornando para o material a extrair. Após o tempo de extração, o óleo extraído que encontra-se coletado no balão, é levado ao evaporador rotativo (TECNAL TE210) para separação do solvente por evaporação. Em seguida, mediu-se a massa do balão contendo o óleo extraído para determinação do rendimento, calculado pela equação 3:

$$R_{\text{soxhlet}} = \frac{(m_{\text{bal\~ao+}\text{oleo}} - m_{\text{bal\~ao}})}{m_a} \times 100\% \quad (3)$$

onde:

R_{soxhlet} = rendimento do processo de extração com solvente pelo método *Soxhlet* (%)

$m_{\text{bal\~ao} + \text{oleo}}$ = massa do balão contendo o óleo extraído (g)

$m_{\text{bal\~ao}}$ = massa do balão (g)

m_a = massa da amostra (g)

A torta sem casca (resíduo gerado no processo de extração com solvente) foi encaminhada para secagem em estufa para retirada da umidade (Temperatura de 105°C por 2 horas) e submetida ao estudo energético por Análise Imediata e Poder Calorífico Superior.

3.3.2 Extração Mecânica

Para a extração mecânica do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) foram utilizadas sementes da safra 2010, fornecidas pelo mesmo proprietário do viveiro do município de Itacoatiara - AM. As sementes foram submetidas ao processo de extração por prensagem a quente utilizando uma prensa da marca SCOTT TECH modelo ERT 60II, com sistema de extração radial tubular com capacidade de processamento de 50 kg/h, e cozinhador da marca SCOTT TECH modelo ERT 60II, conforme é apresentado na **Figura 22**.

O processo consiste em colocar somente as sementes no cozinhador, já pré-aquecido a uma temperatura de 60°C, e deixá-las por 20 minutos. Em seguida, ainda com as sementes aquecidas submetê-las a prensagem, para facilitar o esmagamento e a obtenção da extração do óleo.



Figura 22 - Cozinhador (A) e prensa (B) SCOTT TECH modelo ERT 60II e centrífuga SIGMA 6-15 (C).

FONTE: Cristiane Daliassi

Após a prensagem o óleo foi submetido a centrifugação, para a separação dos resíduos gerados durante a extração, utilizando uma centrífuga da marca SIGMA LABORZENTRIFUGEN modelo 6-15 por um período de 20 minutos a 3.500 rpm. O cálculo do rendimento em óleo foi feito com base no teor de óleo presente nas sementes, para a massa utilizada na prensagem, que foi 3 kg, sendo obtido pela relação entre a massa de sementes que entrou no processo e a massa de óleo após o processo de extração, conforme é apresentado na equação 4.

$$R_{\text{mecânica}} = \frac{m_f}{m_a} \times 100\% \quad (4)$$

onde:

$R_{\text{mecânica}}$ = rendimento do processo de extração mecânica (%)

m_f = massa de óleo obtida após a extração e filtração (g ou kg)

m_a = massa de sementes utilizadas na alimentação do processo de extração (g ou kg)

A torta com casca, resíduo gerado no processo de extração mecânica, foi encaminhada para secagem em estufa para retirada da umidade (Temperatura de 105°C por 2 horas) e submetida ao mesmo estudo energético da torta sem casca gerada na extração com solvente, ou seja a Análise Imediata e o Poder Calorífico Superior.

3.4 Caracterização Físico-Química do Óleo

A seguir são descritos os métodos, procedimentos e normas aplicadas à caracterização físico-química do óleo de ambas as extrações, com solvente e mecânica. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) da Universidade Federal do Amazonas.

3.4.1 Massa específica a 20°/4°C

Densidade é a massa por unidade de volume a uma temperatura especificada. Densidade relativa ou massa específica é a razão da densidade de um material a uma temperatura estabelecida (20°C) e da densidade da água a uma temperatura estabelecida (4°C).

O método consiste em medir 50 mL de amostra para preencher a célula do densímetro para fazer-se a determinação da densidade relativa, sendo efetuada previamente a calibração do equipamento com água destilada, segundo as normas ASTM D1298 ou NBR 7148. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20°C em kg.m⁻³ (ABNT, 2001).

Este ensaio foi realizado em triplicata utilizando um analisador de densidade digital marca Density Meter modelo DM-340.

3.4.2 Viscosidade Cinemática a 40°C

Trata-se de medida da resistência oferecida pelo óleo ao escoamento. Seu controle visa permitir boa atomização e preservar suas características lubrificantes. Baixos valores de viscosidade acarretam desgastes precoces nos elementos do sistema de injeção que requerem

lubrificação, queda na capacidade de pressurização do combustível pelo sistema de injeção, com comprometimento na combustão.

Viscosidades além dos valores especificados acarretam sobrecarga do sistema de injeção, danos nos bicos injetores, pulverização incorreta do combustível na câmara de combustão, entre outros. A viscosidade varia com a temperatura, portanto, a alteração da temperatura pode permitir o seu ajuste.

O ensaio é feito fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada de amostra através de um viscosímetro. Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto.

A viscosidade foi determinada, segundo a norma ASTM D445, para o óleo por meio de um viscosímetro SCHOTT - GERATE GmbH AVS - 350 D 65719 Hofheim a. ts, em banho termostático a 40°C e um capilar de constante $k = 0,2322 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. O tempo de escoamento do óleo pelo viscosímetro foi medido e a viscosidade foi determinada pela equação 5 (VALERI e MEIRELLES, 1997). Este ensaio foi realizado em triplicata.

$$v = k.t \quad (5)$$

onde:

v = viscosidade (mm^2/s ou cSt)

k = constante inerente as dimensões do capilar utilizado ($k = 0,2322\text{mm}^2 / \text{s}^2$)

t = tempo de escoamento pelo capilar (s)

3.4.3 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) é definido como a massa de KOH para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra de óleo. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo

aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

O índice de acidez alto tem um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para fins carburantes. Ou seja, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, gerando com isso uma elevada ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

O ensaio foi realizado em triplicata para o óleo e o procedimento adotado para a determinação do índice de acidez, conforme descrito pela Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e Outros Lipídios, segundo a referência da IUPAC 2.201 ou AOCS Cd 3d-63 (ESTEVES, GONÇALVES, BARRERA-ARELLANO, 1995), consiste em colocar 2 g da amostra de óleo em um erlenmeyer, em seguida adicionar 50 mL de uma solução 1:1 de tolueno e etanol no recipiente. Com auxílio de 3 gotas da solução do indicador fenolftaleína 1% em meio etanólico faz-se a titulação utilizando KOH 0,1 N sob agitação até observar o ponto de viragem. O volume gasto de titulante é anotado e aplicado na equação 6:

$$IA = \frac{V.N.56,1}{P} \quad (6)$$

onde:

IA = Índice de Acidez (mg KOH/g)

V = Volume de solução de KOH 0,1N gasto na titulação (mL)

N = normalidade da solução de KOH

P = massa da amostra de óleo (g)

56,1 = equivalente-grama de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,1N

3.4.4 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em miligramas) necessária para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de 1 g da amostra. É uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

O método, segundo descrito pela Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e Outros Lipídios (ESTEVES, GONÇALVES, BARRERA-ARELLANO, 1995), consiste pesar aproximadamente 2,0 g do óleo e colocar em um balão de fundo chato, em seguida adicionar 25 mL de hidróxido de potássio etanólico 0,5 N e algumas pérolas de vidro. Conectar o balão ao condensador de refluxo e aquecer até ebulição branda por 60 minutos. Após este período adicionar 3 gotas do indicador, fenolftaleína 1% em meio etanólico, e titular a quente com ácido clorídrico 0,5 N até a mudança de cor. Foi feito um branco sob as mesmas condições, sem a amostra de análise. Este ensaio foi realizado em triplicata e o cálculo para a determinação do índice de saponificação foi baseado na equação 7:

$$IS = \frac{28,05 \cdot (V_b - V_a)}{m} \quad (7)$$

onde:

IS = índice de saponificação de Koettstorfer (mg KOH/g)

V_b = volume de HCl 0,5N gasto na titulação do branco (mL)

V_a = volume de HCl 0,5N gasto na titulação da amostra (mL)

m = massa da amostra (g)

28,05 = equilavente-grama de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5N

3.4.5 Teor de Enxofre

É um indicativo da concentração deste elemento no óleo. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos com SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto.

Na presença de água, o trióxido de enxofre leva à formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos. Além disso, existem os danos ambientais causados pelas emissões, através dos canos de descargas dos motores, de gases oriundos da queima de combustíveis portadores de enxofre.

O enxofre é um elemento natural em todos os óleos crus. Os combustíveis pesados usualmente têm teor de enxofre alto. Os combustíveis destilados (ex.: óleo diesel) têm o teor de enxofre mais baixo porque pode ser reduzido ou eliminado durante o processo de refino. A eliminação total do enxofre no combustível acarreta, por seu lado, a eliminação da única substância presente no diesel que tem a capacidade de lubrificar os componentes móveis do sistema de injeção (ABNT, 2001; VALERI e MEIRELLES, 1997).

O teor de enxofre foi determinado para o óleo seguindo a norma ASTM D4294 utilizando um equipamento de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Shimadzu modelo EDX 700.

3.4.6 Estabilidade à Oxidação

A estabilidade oxidativa está intimamente relacionada com o grau de insaturação do óleo. A perda da estabilidade oxidativa de um óleo se deve às reações de oxidação dos lipídios. A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou

aquele que está dissolvido no óleo (oxigênio molecular) reage com ácidos graxos insaturados presentes.

As reações químicas envolvidas no processo de oxidação dos óleos são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos sensorialmente inaceitáveis, com elevada acidez e viscosidade, formação de gomas e sedimentos e conseqüente entupimento dos filtros.

O processo de oxidação pode ser favorecido e intensificado pela incidência de luz, que atua como catalisador. A composição do óleo vegetal, utilizado como matéria-prima, em termos de ácidos graxos é um fator importante na determinação da estabilidade à oxidação. Geralmente os ácidos graxos mais insaturados são mais suscetíveis à oxidação.

Na realização do teste são utilizadas 3,0 g de amostra sendo submetida à temperatura de 110°C e fluxo de ar de 10 L/h. Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis, os quais são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo 50 mL água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução (LOBO, FERREIRA, CRUZ, 2009). O ensaio foi realizado para o óleo utilizando o equipamento 873 *Rancimat* da Metrohm e conforme a norma EN 14112 (LACOSTE e LAGARDERE, 2003).

3.5. Caracterização Química por Cromatografia Gasosa

A aplicação da técnica de quantificação dos ácidos graxos requer a conversão dos ácidos graxos presentes no óleo a ésteres metílicos. A esterificação foi realizada por meio da reação de derivatização com trifluoreto de boro em metanol (BF₃/MeOH), utilizando método

baseado na norma AOAC 969.33 (HORWITZ, 2000). Desta forma os ésteres metílicos foram analisados por cromatografia gasosa.

A quantificação dos ácidos graxos foi realizada usando um cromatógrafo gasoso Varian CX 3400, com detector de ionização à chama DIC, utilizando coluna capilar (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) DB (Waxetr Carbowax), da marca J & W Scientific USA, sendo utilizado nitrogênio como gás de arraste. A temperatura inicial da coluna foi mantida a 170°C por 1 minuto e elevada a 230°C a 10°C/min. O fluxo de gás utilizado foi de 1,5 cm³/min. As análises foram realizadas com injetor e detector a temperatura de 230°C, e o volume injetado foi de 1,0 µL em split de 1:10.

Quanto à identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes na amostra foi realizado por comparação direta com os tempos de retenção dos padrões determinados nas mesmas condições (ácidos graxos da Sigma: palmítico, esteárico, araquídico, oléico, palmitoléico, linoléico) e quantificados por normalização de áreas, através do software Varian Star 4.51. A identificação da composição química dos ácidos graxos do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da Universidade Federal do Ceará e também na Universidade Federal de Roraima.

3.6 Estudo Energético

3.6.1 Poder Calorífico Superior

Significa poder ou energia calorífica que um combustível é capaz de desenvolver durante sua combustão e é expresso por uma unidade chamada caloria, que é a quantidade de calor necessária para elevar de 1°C a quantidade de 1 g de água.

Combustíveis com poder calorífero inferior ao especificado comprometem o rendimento dos motores, fazendo com que os mesmos operem com potências aquém das anunciadas pelos fabricantes. Na maioria das vezes, a queda de potência não é perceptível, e normalmente, trazem grandes prejuízos aos empresários.

Para determinação exata do poder calorífico de um combustível são utilizados calorímetros, onde a partir de sua queima e da transferência de calor para certa quantidade de água, determina-se a variação da temperatura e, conseqüentemente, a quantidade de calor fornecido.

A determinação do poder calorífico superior (PCS) das amostras do óleo e dos co-produtos (cascas do fruto, cascas da semente e a torta) foram realizadas através do método da Bomba Calorimétrica, de acordo com o método oficial NBR 8633 (ABNT, 1984), usando um calorímetro *Parr* modelo 1341 com uma bomba de oxigênio *Parr* modelo 1108 e um termômetro com escala decimal. Este ensaio foi realizado em triplicata no Laboratório de Análises Físico-Química do Centro de Desenvolvimento Energético Amazônico (LAFQ-CDEAM), localizado na Fazenda Experimental da Universidade Federal do Amazonas (km 38 BR 174).

O procedimento consiste em pesar a amostra (~1,0 g) e acomodá-la num cadinho, juntamente com o fio de ignição, e ambos são colocados no reator do calorímetro, que é a bomba calorimétrica. O sistema é então pressurizado com oxigênio (30 psi), esperando-se a estabilização da temperatura da água para anotar a temperatura inicial (10 minutos); na sequência, efetua-se a queima (combustão). Verifica-se a variação da temperatura e anota-se a temperatura final.

A massa de água (m) utilizada no calorímetro é de 2.000 g e o valor da constante do calorímetro (k) é previamente determinado na calibração do equipamento, que segue o mesmo

procedimento descrito, entretanto no lugar da amostra coloca-se o padrão (ácido benzóico). O PCS é calculado pela equação 8:

$$Q = m.c.\Delta T \quad (8)$$

onde:

Q = calor (equivalente a PCS)

$\Delta T = T_f - T_i$ = variação da temperatura final (T_f) pela temperatura inicial (T_i) ($^{\circ}\text{C}$)

m = massa da amostra (g)

c = calor específico (cal/g. $^{\circ}\text{C}$)

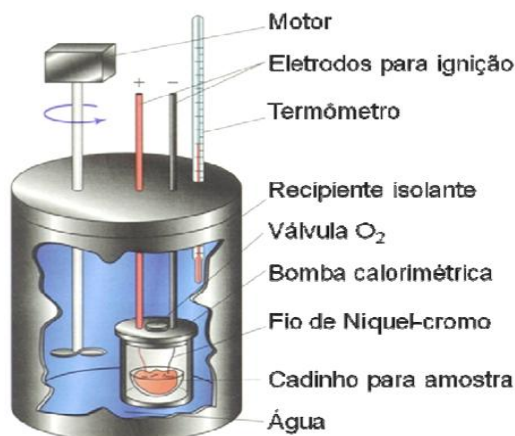


Figura 23 - Calorímetro.
FONTE: ANDRADE, 2009.

3.6.2 Análise Imediata

A análise imediata compreende as análises de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. A análise imediata dos co-produtos (cascas e torta) dos processos de extração do óleo (*Soxhlet* e mecânica) do pinhão manso foi analisada no Laboratório de Análises Físico-Química do Centro de Desenvolvimento Energético Amazônico (LAFQ-CDEAM), localizado na Fazenda Experimental da Universidade Federal do Amazonas (km 38 BR 174).

A análise de UMIDADE é determinada pelo cálculo da perda de massa em uma estufa a uma temperatura de 105°C por 2 horas, segundo a equação 9:

$$U = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad (9)$$

Para o TEOR DE VOLÁTEIS utiliza-se a metodologia na qual a amostra é colocada na mufla previamente aquecida à 900°C em cadinho com tampa, deixando por 3 minutos posicionado na mufla com a porta aberta, em seguida posicionar o cadinho no interior da mufla e deixá-lo por 7 minutos com a porta fechada, de acordo com a equação 10:

$$V = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100\% \quad (10)$$

O TEOR DE CINZAS foi determinado colocando a amostra em mufla previamente aquecida a 700°C até que ocorra a queima completa, conforme equação 11:

$$CZ = \frac{m_{CR} - m_C}{m_i} \cdot 100\% \quad (11)$$

O TEOR DE CARBONO FIXO é uma medida indireta e pode ser calculado a partir dos dados do teor de cinzas e voláteis, por diferença [CF = 100% – (CZ + V)].

Todas as análises foram realizadas em triplicata e seguindo a norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

3.7 Estudo Térmico por Análise Térmica (TG/DTA)

A análise térmica é um conjunto de técnicas que mede as mudanças de uma propriedade física e/ou química de um material em função da temperatura ou do tempo. As técnicas utilizadas neste estudo para avaliação da degradação térmica para o óleo e para os

co-produtos da extração (cascas do fruto e cascas da semente) foram: a análise termogravimétrica (TGA ou TG) e a análise térmica diferencial (DTA). Ambas foram executadas em um equipamento Shimadzu (DTG-60) empregando o método de termogravimetria derivada, conhecido como DTG. O analisador térmico utilizado foi o TA-60WS e a análise térmica foi executada de forma simultânea (TG e DTA).

A curva termogravimétrica ou curva TG registra a variação de massa em função do tempo ou da temperatura. A curva térmica diferencial ou curva DTA relaciona as mudanças de temperatura com as variações de entalpia, exotérmicas (pico para cima) ou endotérmicas (pico para baixo) causadas por mudanças estruturais, magnéticas ou eletrônicas (WENDLANDT, 1986). As condições operacionais foram: quantidade de amostra (~5,0 mg); razão de aquecimento (20°C/min); atmosfera de nitrogênio (50 mL/min); faixa de temperatura (ambiente até 900°C).

Este ensaio foi realizado em triplicata no Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) da Universidade Federal do Amazonas.

3.8 Reações de obtenção do biocombustível a partir do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)

Para as reações, tanto de transesterificação quanto de craqueamento térmico, foram utilizadas amostras do óleo de pinhão manso obtido pelo processo de extração química. Os ensaios reacionais foram realizados no Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal do Amazonas (transesterificação metílica e etílica) e no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília (craqueamento térmico).

3.8.1 Reação de Transesterificação Metílica e Etílica

No processo de obtenção do Biodiesel utilizou-se um volume de 50 mL do óleo de pinhão manso, obtido por extração química, e submetida ao processo de transesterificação, pelas rotas etílica e metílica, utilizando como catalisador o ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de 3% (v/v) em relação ao óleo. A razão molar óleo/álcool foi de 1:2, temperatura reacional de 75°C e tempo reacional de 4h, com a velocidade de homogeneização de 700rpm. Em seguida, foi realizado o processo de separação e purificação, das amostras de Biodiesel produzidas. O processo de purificação foi realizado mediante a lavagem e neutralização com 30 mL de solução salina (5% m/m) e de bicarbonato de sódio (5% m/m), respectivamente, ambas a temperatura de 60°C. Após a lavagem, os traços de umidade de álcool foram eliminados através de aquecimento na estufa a uma temperatura de 90°C durante 40 minutos. Por fim foi realizada a caracterização físico-química do Biodiesel.

3.8.1.1 Análise comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel Metílico e Etílico com o Biodiesel comercializado no Amazonas

Inicialmente foi realizada uma avaliação da qualidade dos combustíveis, Biodiesel e diesel interior, comercializados na cidade de Manaus-AM, verificando a compatibilidade química dos resultados obtidos das análises físico-químicas das misturas de Biodiesel e diesel, em diferentes proporções volumétricas, com os parâmetros exigidos pela ANP.

Em seguida foi realizada uma análise comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel de pinhão manso, obtido pela rota metílica e pela rota etílica, e do Biodiesel comercial caracterizado no LAPEC (SOUZA et al., 2009). Desta forma foi desenvolvida uma discussão da introdução do Biodiesel no Diesel, através de suas misturas binárias, objetivando

assim um estudo da previsão da utilização do Biodiesel de pinhão manso na matriz de biocombustíveis brasileira.

3.8.2 Reação de Craqueamento Térmico ou Pirólise

A reação de craqueamento do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) da Universidade de Brasília (UnB). Utilizou-se um reator batelada de aço inoxidável Parr modelo 5500 com controlador modelo 4848, com copo de 500 mL de capacidade (**Figura 24**). O experimento foi realizado na temperatura de 400°C. A temperatura foi escolhida em função da temperatura inicial das reações de craqueamento ocorrerem a partir de 350°C e em função do limite do equipamento, que é de 450°C. O procedimento adotado para a reação consiste em utilizar 200 mL de amostra, permanecendo na temperatura desejada por 2 horas. Após este período o Bio-óleo foi submetido à caracterização físico-química.

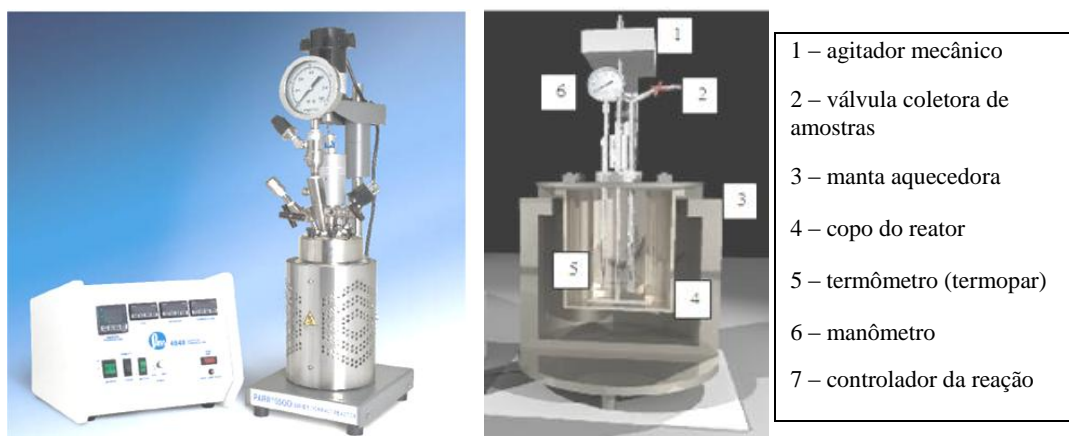


Figura 24 - Reator PARR série 5500 utilizado nas reações de craqueamento térmico.
FONTE: PARR, 2010.

3.9 Caracterização Físico-Química do Biodiesel e do Bio-óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)

A caracterização do Biodiesel obtido por transesterificação etílica e por transesterificação metílica, assim como o Bio-óleo obtido por craqueamento térmico foram realizadas do mesmo modo que o óleo de pinhão manso para os seguintes parâmetros físico-químicos: índice de acidez, massa específica, viscosidade, teor de enxofre e poder calorífico superior, além do rendimento do processo. Os resultados obtidos foram comparados com os parâmetros da ANP (ANP, 2011; ANP, 2012) a fim de determinar se o Biodiesel e o Bio-óleo produzidos se enquadram nos parâmetros comerciais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Física dos frutos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)

Cada fruto, semente e casca das 20 amostras de cada coleta foram pesadas e medidas pelo comprimento (a), largura (b) e a distância entre o comprimento e a largura (c). Na **Tabela 11** são mostrados os valores da média, para cada coleta, das características físicas, também são apresentados os resultados do diâmetro geométrico e da esfericidade, calculados para a média das coletas, das partes que compõe o fruto do pinhão manso. A **Figura 25** apresenta algumas das amostras avaliadas neste estudo.



Figura 25 - Fruto inteiro (A), semente (B) e albúmen (C) do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

FONTE: Cristiane Daliassi

Pode-se observar que mesmo para os diferentes períodos de coleta as propriedades físicas permaneceram praticamente constantes. Os valores obtidos são semelhantes aos resultados encontrados na literatura que verificaram comprimento do fruto de 2,5 - 4,0 cm e largura do fruto de 2,0 - 2,5 cm (SATURNINO et al., 2005; ALBUQUERQUE et al., 2008; SATURNINO et al., 2006; ROCHA, 2012). A massa média dos frutos foi próxima ao limite superior encontrado por Grimm (1999), de 2,7 g/fruto, e quase idêntico ao relatado no Estado de Minas Gerais que foi de 3,0 g/fruto (JUHÁSZ et al., 2009).

Analisando os valores encontrados para as propriedades físicas dos frutos do pinhão manso concluímos que os resultados da esfericidade se aproxima de 1,0 indicando que a forma do fruto é muito próxima a geometria de uma esfera, já para as sementes e o albúmen a forma é muito similar a uma elipsóide (SIRISOMBOON et al., 2007).

Tabela 11 - Características físicas do pinhão manso.

Partes	Nº da Coleta	Massa (g)*	Dimensão (cm)	
			Comprimento (a)*	Largura (b)*
Fruto Inteiro	1	3,00 ± 0,063	2,71 ± 0,049	2,31 ± 0,034
	2	3,10 ± 0,059	2,68 ± 0,047	2,31 ± 0,033
	3	2,98 ± 0,061	2,70 ± 0,046	2,29 ± 0,035
	4	3,11 ± 0,059	2,69 ± 0,049	2,28 ± 0,035
	5	3,05 ± 0,062	2,69 ± 0,048	2,30 ± 0,034
	6	2,99 ± 0,061	2,58 ± 0,047	2,29 ± 0,034
	Média	3,03 ± 0,011	2,67 ± 0,003	2,29 ± 0,002
	c = distância entre (a) e (b)	2,48		
	Diâmetro geométrico $d_g=(abc)^{1/3}$	2,47		
	Esfericidade $\phi = d_g / a$	0,93		
Semente	1	2,55 ± 0,049	1,76 ± 0,036	1,03 ± 0,036
	2	2,53 ± 0,050	1,77 ± 0,037	1,04 ± 0,036
	3	2,49 ± 0,050	1,77 ± 0,037	1,03 ± 0,034
	4	2,51 ± 0,051	1,76 ± 0,038	1,04 ± 0,033
	5	2,39 ± 0,053	1,77 ± 0,037	1,03 ± 0,034
	6	2,47 ± 0,052	1,77 ± 0,038	1,03 ± 0,035
	Média	2,49 ± 0,012	1,77 ± 0,003	1,03 ± 0,004
	c = distância entre (a) e (b)	1,01		
	Diâmetro geométrico $d_g=(abc)^{1/3}$	1,22		
	Esfericidade $\phi = d_g / a$	0,69		
Albúmen	1	1,73 ± 0,061	1,55 ± 0,041	1,01 ± 0,039
	2	1,69 ± 0,060	1,55 ± 0,042	1,00 ± 0,037
	3	1,68 ± 0,060	1,54 ± 0,041	1,01 ± 0,037
	4	1,71 ± 0,061	1,55 ± 0,042	1,01 ± 0,034
	5	1,72 ± 0,062	1,54 ± 0,042	1,00 ± 0,035
	6	1,70 ± 0,061	1,55 ± 0,041	1,01 ± 0,034
	Média	1,69 ± 0,011	1,55 ± 0,001	1,01 ± 0,002
	c = distância entre (a) e (b)	0,71		
	Diâmetro geométrico $d_g=(abc)^{1/3}$	1,03		
	Esfericidade $\phi = d_g / a$	0,66		

* Média ± Desvio Padrão para 20 amostras em cada coleta.

4.2 Rendimento do Processo de Extração

4.2.1 Extração com Solvente (Método Soxhlet)

A **Figura 26** apresenta o rendimento das extrações com solvente (método *Soxhlet*) do óleo do pinhão manso para os seis períodos de coleta. Os rendimentos foram calculados por diferença mássica antes e após a extração.

Os resultados alcançados foram muito bons, todos acima de 40%, e até superiores a valores encontrados na literatura, que encontram-se na faixa de 35-40% (CORREIA, 2009; HENNING, 2004; TOMINAGA, KAKIDA, EDUARDO, 2007; ALBUQUERQUE et al., 2008; SATURNINO et al., 2006; ROCHA, 2012), o que demonstra a grande aplicabilidade do óleo desta espécie para a produção de biocombustível, assim como de maiores atenções no Estado para pesquisas na área de geração de energia de modo geral.

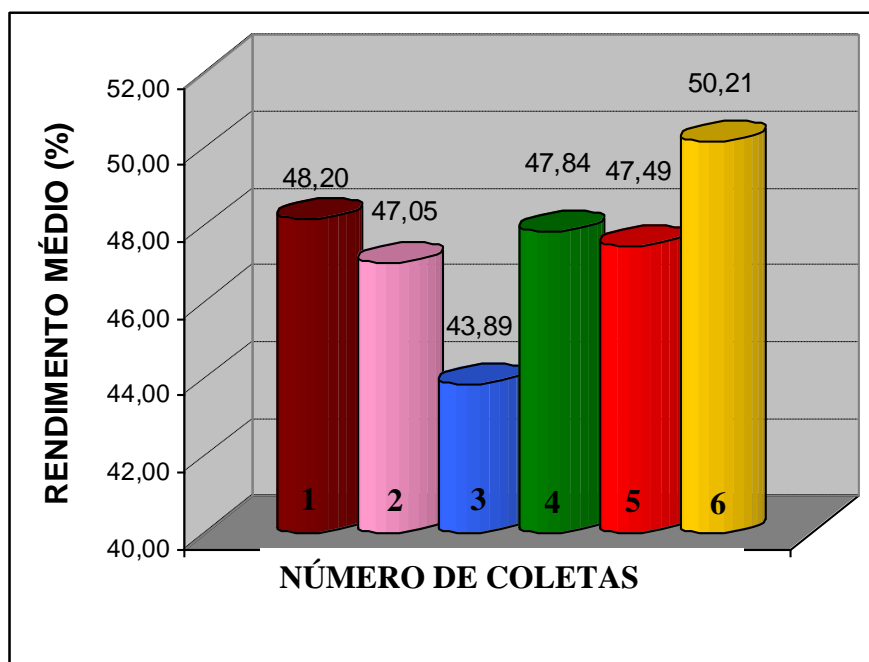


Figura 26 - Rendimento médio, para cada coleta, do processo de extração com solvente do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

Observa-se que a coleta de número três obteve um rendimento considerado baixo (43,89%) com relação as demais, isto se deve a colheita dos frutos deste período ter sido efetuada de modo diferente das demais, ou seja, o produtor enviou frutos que já se encontravam além do estágio de maturação, na coloração escurecida, denominado “Fase 6” (ver **Figura 20**), o que provavelmente ocasionou em um rendimento inferior em relação as demais.

A coleta de número seis, conforme esperado, apresentou o melhor rendimento, pois a planta apresenta um tempo de vida maior, por volta dos três anos e meio, na época da coleta, ou seja encontrava-se próximo do estado de plena produção, que ocorre a partir de quatro anos, para áreas com solo fértil e condições ambientais favoráveis, mantendo boa produtividade por um período de até quarenta anos.

Em contrapartida comparamos o óleo do pinhão manso com outros extraídos pelo mesmo processo de espécies cultivadas no Amazonas e pesquisadas também no LAPEC, tais como maracujá, inajá e babaçu, conforme mostra a **Figura 27**.

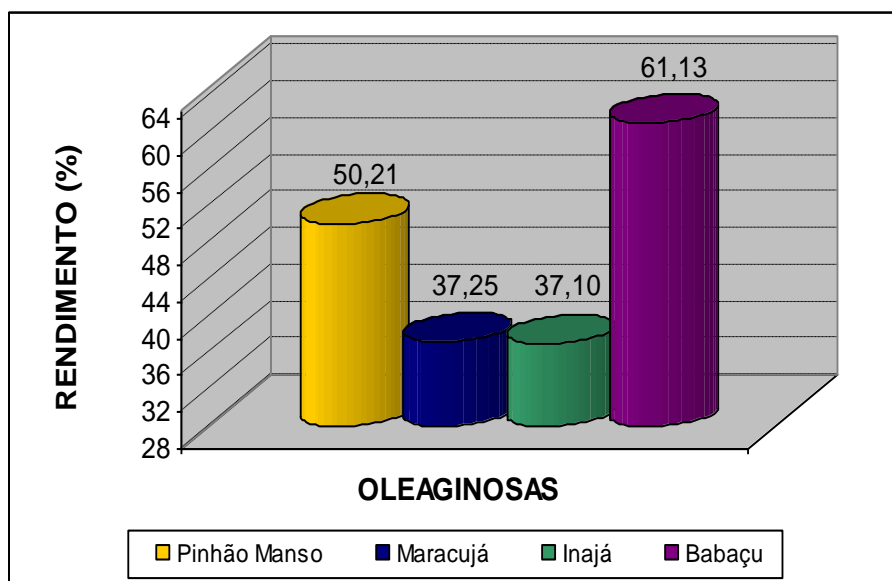


Figura 27 - Rendimento de algumas oleaginosas comparadas com o pinhão manso (coleta n°.6) pelo processo de extração com solvente.

Observou-se que o pinhão manso ficou acima do maracujá e do inajá, mas abaixo do babaçu. Entretanto as facilidades de coleta e descascamento do fruto do pinhão manso, além ser uma espécie não comestível e com grandes estudos ainda em andamento para o seu melhoramento genético anima a comunidade científica para a sua utilização industrial como biocombustível.

4.2.2 Extração Mecânica

O processo de extração mecânica para a obtenção do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) apresentou um rendimento satisfatório de 33,14%, pois de acordo com a literatura (ARRUDA, 2004; OPENSHAW, 2000; SINGH e BARGALE, 2000; HASS, 2000; AKINTAYO, 2004) a faixa encontrada para este processo de extração é de 30 a 35%.

Após a extração mecânica o óleo foi submetido à centrifugação para retirada de resíduos do processo de prensagem. A **Figura 28** mostra o aspecto visual do óleo obtido.

Foi testado também a prensagem somente do albúmen (semente sem casca) para diversos ajustes na pressão da prensa, porém não se obteve sucesso na extração. Formou-se uma torta homogênea com aspecto úmido na base do cilindro, tornando difícil a extração.



Figura 28 - Óleo de pinhão manso obtido por extração mecânica.
FONTE: Cristiane Daliassi

O processo por prensagem mostrou-se uma ótima alternativa a ser empregada em larga escala por ser um procedimento que não utiliza energia elétrica e solventes. Quando todas as etapas deste método são respeitadas a semente apresenta as condições ideais quanto à umidade e a viscosidade, para que a pressão aplicada no momento da extração seja o suficiente para extrair somente o óleo, em quantidades satisfatórias e bem próximas da obtida quando utiliza-se solvente.

4.3 Caracterização Físico-Química do Óleo

As características físico-químicas foram determinadas para o óleo, extraído do processo *Soxhlet*, da coleta de número seis, a qual se obteve um melhor rendimento, sendo denominado de JCL-1; e para o óleo extraído do processo mecânico, denominado de JCL-2. Os resultados são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12 - Propriedades físico-químicas do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) extraído por diferentes processos.

Parâmetros	Unidades	JCL-1	JCL-2
Massa específica a 20°/4°C	kg/m ³	913,52 ± 0,565*	911,35 ± 0,128*
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	36,26 ± 0,596*	34,97 ± 0,246
Índice de Acidez	mg KOH/g	3,15 ± 0,082*	4,51 ± 0,065*
Índice de Saponificação	mg KOH/g	192,51 ± 0,061*	195,60 ± 0,037*
Teor de Enxofre	%	nd	nd
Estabilidade Oxidativa	Horas	12,51	12,03

nd = não detectável ou abaixo do limite de detecção.

* Média ± Desvio Padrão para ensaio em triplicata.

Todos os resultados das análises físico-químicas tiveram comportamento semelhante aos valores encontrados na literatura (OPENSHAW, 2000; AKINTAYO, 2004; RIBEIRO e

SERAVALLI, 2007; CORREIA, 2009; ROCHA, 2012). O resultado para o índice de acidez apresentou um valor um pouco elevado, porém abaixo de resultados encontrados na literatura, como 8,45 mg/g (SUAREZ et al, 2009). Esta propriedade está relacionada com as variações nas condições do plantio, tais como diferenças climáticas, tipo de solo, manejo e estocagem da semente, diante disso, necessita-se verificar na área plantada como foram as condições do plantio, de forma que possa diminuir a acidez do óleo.

Segundo Angelucci et al.(1987), o alto teor de acidez de um óleo bruto aumenta a perda da neutralização, sendo também indicador de amostras de baixa qualidade, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento insatisfatório. Conforme Santos et al. (2001), os óleos com acidez inferior a 1% são classificados como do tipo 1 e quando o óleo apresentar no máximo 2,5% de acidez livre é considerado do tipo 3, conforme a portaria 482/99 da ANVISA (ANVISA, 2004).

Os resultados da acidez na **Tabela 12** mostraram que tanto o JCL-1 quanto o JCL-2 estão com uma acidez total um pouco acima do valor máximo estipulado para óleo tipo 3. No entanto, a acidez livre de um óleo decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas uma variável intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e com as condições de conservação (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Uma quantidade grande de ácidos graxos com baixo peso molecular requer mais KOH para a saponificação. Quanto maior o índice de saponificação, maior quantidade de base será consumida. Diante das características descritas, pode-se dizer que o óleo, tanto o JCL-1 quanto o JCL-2 apresentaram valores similares aos da literatura, tais como 198,8 mg/g (Akintayo, 2004), 182,8 mg/g (ACHTEN, 2008).

Como os óleos vegetais e gorduras animais não possuem enxofre, o resultado do teor de enxofre do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) apresentou valor não detectável ou abaixo do limite de detecção do equipamento, ou seja, valores menores que 0,001%.

Na base dos mecanismos de oxidação está a insaturação das cadeias de ácidos graxos. Fatores como a presença de ar, a temperatura, a presença de antioxidantes, os traços de metais, a natureza do recipiente onde se armazena o óleo ou o Biodiesel e a superfície de contato com o ar também podem influenciar a estabilidade à oxidação (KNOTHE, 2007), que tende a diminuir com o aumento do tempo de armazenamento.

A resistência a oxidação é conhecida como estabilidade oxidativa e é expresso como o período de tempo necessário para que produtos de reação secundários sejam formados e detectados, denominado como tempo de indução, e que tipicamente leva a um rápido aumento da taxa de oxidação lipídica (SATURNINO et al., 2005). O valor encontrado para a estabilidade oxidativa por *Rancimat* do óleo do pinhão manso foi relativamente alta (12 h), sendo o período mínimo de indução estabelecido pela norma EN 14112 (6 horas) claramente cumprido.

A estabilidade oxidativa encontrada para o óleo de pinhão manso (JCL-1) apresentou-se superior quando comparado com óleos de maracujá (2,54 h) (CBRATEC, 2011), girassol (3,15 h), canola (7,15 h), milho (10,22 h) e similar ao óleo de soja (12,55 h) (PORTELA, SANTOS, HERNÁNDEZ-TERRONES, 2009), comprovando que a composição química do óleo influencia na sua estabilidade a oxidação, ou seja, o perfil de ácidos graxos dos óleos favorece o desenvolvimento da rancidez oxidativa devido à quantidade de insaturações (CBRATEC, 2011; KNOTHE et al., 2006).

4.4 Composição Química do Óleo

A composição do óleo do pinhão manso (JCL-1), por meio do teor de ácidos graxos, foi determinada pelo percentual de ésteres obtidos na metanólise do óleo, em meio alcalino pela utilização da técnica de cromatografia gasosa, conforme descrito na metodologia (item 3.5). A **Tabela 13** apresenta o perfil de ácidos graxos, assim como os teores de saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. A **Figura 29** apresenta o cromatograma do óleo do pinhão manso.

Tabela 13 - Composição química do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) por extração com solvente (método *Soxhlet*).

Ácidos Graxos			Massa Molar (g/mol)	Teor (%)
Nome IUPAC	Nome Usual	Fórmula		
Ácido Hexadecanóico	Ácido Palmítico C 16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256	14,21* 12,52**
Ácido Octadecanóico	Ácido Esteárico C 18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284	7,14* 5,66**
Ácido Eicosanóico	Ácido Araquídico C 20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	312	0,20*
Ácido 9-Hexadecenóico	Ácido Palmitoléico C 16:1(9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	254	0,36* 0,95**
Ácido 9-octadecenóico	Ácido Oléico C 18:1 (9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282	42,05* 43,56**
Ácido 9,12-octadecadienóico	Ácido Linoléico C 18:2 (9;12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280	36,04* 37,31**
Σ Saturados				21,55* 18,68**
Σ Insaturados				78,53* 77,87**
<i>S/I</i>				0,27* 0,24**

* Dados obtidos do cromatograma realizado pela UFC pela metodologia descrita no item 3.5.

** Dados obtidos do cromatograma realizado pela UFRR utilizando metodologia de injeção direta.

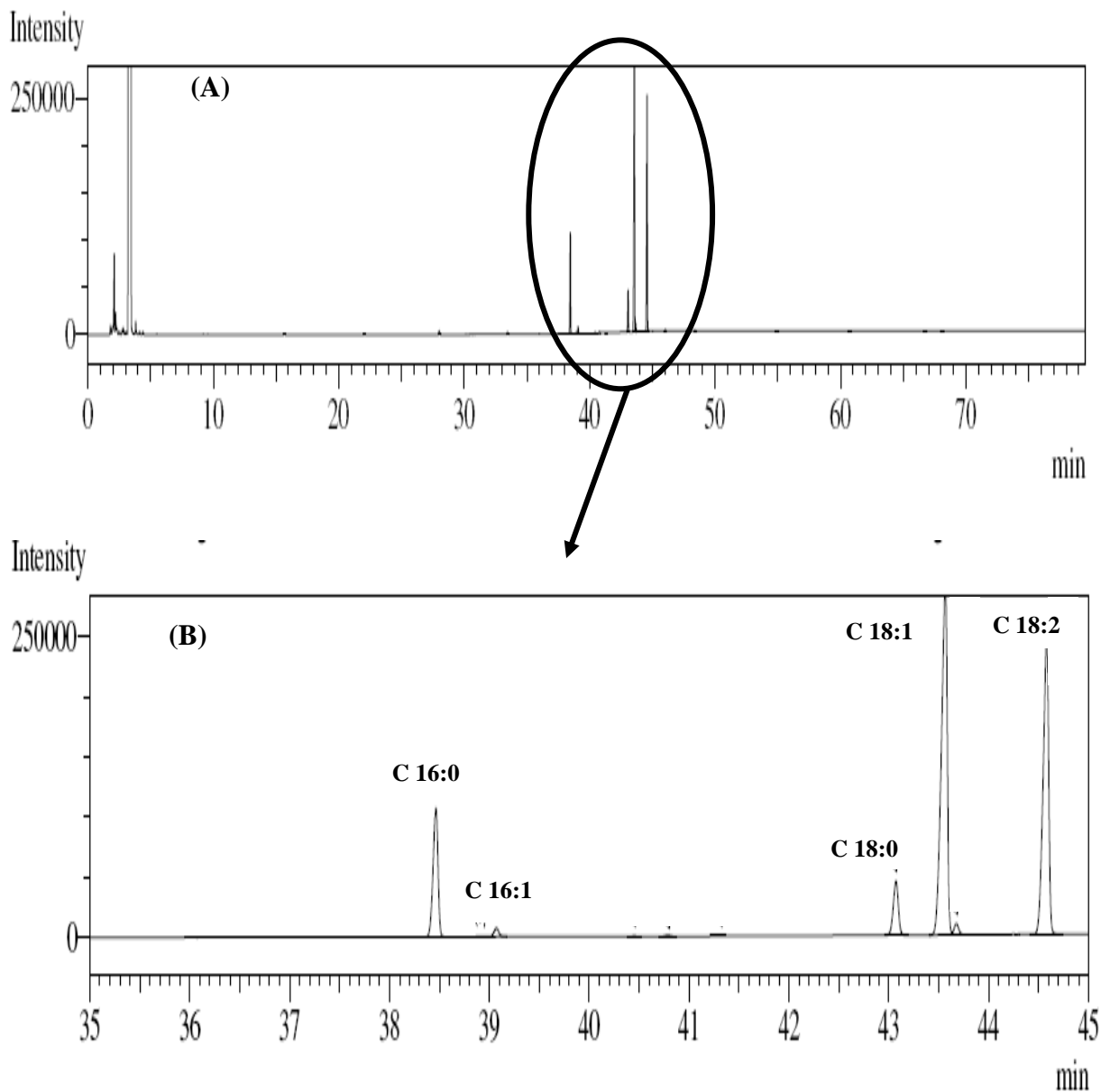


Figura 29 - Cromatograma do óleo do pinhão manso por extração com solvente realizado na UFRR. (A) original e (B) zoom na área dos picos.

A presença da insaturação nas cadeias dificulta a interação intermolecular, fazendo com que, em geral, estes se apresentem à temperatura ambiente, no estado líquido, mesmo em baixas temperaturas, devido uma menor temperatura de fusão; já os saturados, com uma maior facilidade de empacotamento intermolecular, são sólidos. A relação S/I das cadeias carbônicas dos ácidos graxos da *Jatropha curcas L.* apresentou um valor entre 0,24-0,27%.

De acordo com DUNN (2002) óleos com elevada relação S/I, como ocorre com o óleo de palma (0,86%), solidificam a baixas temperaturas. Já para óleos com uma relação S/I baixa, tal como o óleo de soja (0,19%), são mais susceptíveis aos processos oxidativos, causando polimerização e formação de goma, evitando a combustão completa (MA e HANNA, 1999). Desta forma, o óleo da *Jatropha curcas L.* apresenta como vantagem um valor S/I intermediário, possibilitando a sua utilização na produção de biocombustíveis sem etapas adicionais de refino e o emprego do combustível em qualquer faixa de temperatura (DUNN, 2002).

4.5 Avaliação Energética

4.5.1 Poder Calorífico Superior / Análise Imediata

Os resultados dos ensaios físico-químicos de poder calorífico superior (PCS), para o óleo e co-produtos, e análise imediata (umidade, cinzas, voláteis, carbono fixo) dos co-produtos gerados nos processos de extração do óleo do pinhão manso, para verificação das características, do ponto de vista energético, são apresentados na **Tabela 14**.

De acordo com os resultados, todos os materiais estudados apresentaram um teor de umidade baixo, menor do que 5%, o que é favorável para sua utilização como combustível em processos de combustão. O teor de umidade é um fator de grande importância no uso da biomassa como combustível, pois apresenta uma relação inversa com o poder calorífico. Como pode ser verificado na **Tabela 14**, o co-produto com maior teor de umidade apresentou o menor poder calorífico superior.

O teor de materiais voláteis mostrou valores entre 65-78%, o que torna um combustível mais fácil e rapidamente queimado durante o processo de combustão. Os resultados encontrados estão dentro da faixa esperada que é de 65 a 83% (CORTEZ e LORA,

1997; TIENNE, DESCHAMPS, ANDRADE, 2004), com destaque para a casca da semente que apresentou um comportamento superior com relação aos demais (77,15%).

Tabela 14 - Caracterização energética do óleo e dos co-produtos do processo de extração do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

Material	Umidade ¹	Cinzas ^{*,1}	Voláteis ^{*,1}	Carbono	PCS ^{*,1}
	(%)	(%)	(%)	Fixo ^{*,1} (%)	(MJ/kg)
Casca do fruto (epicarpo)	3,52 ± 0,09	4,59 ± 0,06	67,21 ± 0,04	28,20 ± 0,05	17,65 ± 0,03
Casca da semente	2,25 ± 0,11	4,46 ± 0,08	77,15 ± 0,06	18,39 ± 0,07	20,72 ± 0,02
Torta sem casca (Extr. Soxhlet)	3,17 ± 0,10	6,22 ± 0,06	65,97 ± 0,05	27,81 ± 0,05	18,25 ± 0,03
Torta com casca (Extr. Mecânica)	4,23 ± 0,11	6,14 ± 0,09	67,81 ± 0,06	26,05 ± 0,07	17,33 ± 0,04
JCL-1	-	-	-	-	39,25 ± 0,03
JCL-2	-	-	-	-	34,14 ± 0,02

[*] Base seca.

[1] Média ± Desvio Padrão para ensaio em triplicata.

O teor de cinzas está relacionado com a presença de minerais provenientes, em parte, da adubação química como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, entre outros. Os resultados para os co-produtos da casca do fruto e da casca da semente se destacaram por apresentarem valores abaixo de 5%. Já as tortas apresentaram teores razoavelmente elevados, 6,22% e 6,14%, respectivamente, o que de acordo com a literatura (SINGH et al., 2008; VYAS e SINGH, 2007), pode resultar em emissão de partículas através das chaminés de caldeiras, tornando necessária a instalação de equipamentos para separação de partículas dos gases da combustão.

Os resultados para o teor de carbono fixo, de todos os co-produtos, mostraram valores abaixo de 30%. Combustíveis com alto índice de carbono fixo apresentam queima mais lenta,

implicando maior tempo de residência nos aparelhos de queima, em comparação com outros que tenham menor teor de carbono fixo (VYAS e SINGH, 2007).

A determinação do poder calorífico superior (PCS) tem como principal finalidade avaliar a potência calorífica de um material e verificar se está apto a ser um combustível para geração de energia a partir do processo de combustão. Os valores encontrados do PCS para os co-produtos ficaram entre 17 e 21 MJ/kg, próximos e até superiores aos valores reportados na literatura (BECKER, MAKKAR, ADERIBIGBE, 1998) para resíduos agrícolas como a casca de arroz (16,33 MJ/kg), co-produtos da mamona (16,02 MJ/kg) e cascas de café (16,43 MJ/kg).

De forma geral, a avaliação energética através do poder calorífico e análise imediata para os co-produtos do processo de extração do óleo do pinhão manso mostraram que as biomassas são consideradas aptas a serem utilizadas em processos de geração de energia. Esta afirmativa deve-se principalmente ao baixo teor de umidade e elevado teor de voláteis encontrado para todos os materiais analisados, com destaque para a casca da semente que apresentou um melhor comportamento energético.

A **Tabela 14** apresenta também o resultado para o PCS do óleo do pinhão manso sendo de 34,14 MJ/kg, para o óleo obtido pela extração mecânica (JCL-2), e de 39,25 MJ/kg, para o óleo obtido pela extração *Soxhlet* (JCL-1). De acordo com a literatura (CORREIA, 2009; LUQUE DE CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998; BRITO e BARRICHELO, 1982) estes valores foram considerados elevados, uma vez que estão próximos ao poder calorífico do diesel (42-45 MJ/kg).

4.6 Avaliação Térmica

4.6.1 Análise Térmica (TG/DTA)

As curvas termogravimétricas possibilitaram a verificação do comportamento térmico e a curva DTA para verificar as transições ou reações entálpicas (endotérmicas e exotérmicas) para o óleo, tanto do processo de extração com solvente (método *Soxhlet*) como do processo de extração mecânica, e os co-produtos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), como mostrado nas **Figuras 30 a 32**.

Analisando a curva termogravimétrica tanto para o óleo JCL-1 (**Figura 30**) quanto para o óleo JCL-2 (**Figura 31**) foram observadas três etapas de perda de massa, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos. O nitrogênio, utilizado como gás de arraste, é um gás inerte, não reagindo, portanto com os triacilglicerídeos que constituem os óleos e gorduras, caracterizando um processo de pirólise.

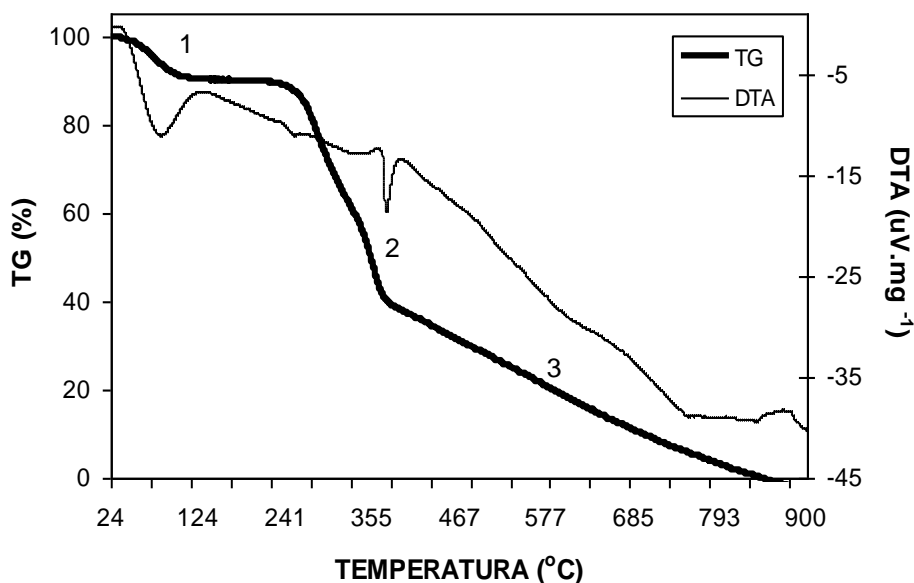


Figura 30 - Curvas TG/DTA do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) obtido pela extração química (JCL-1).

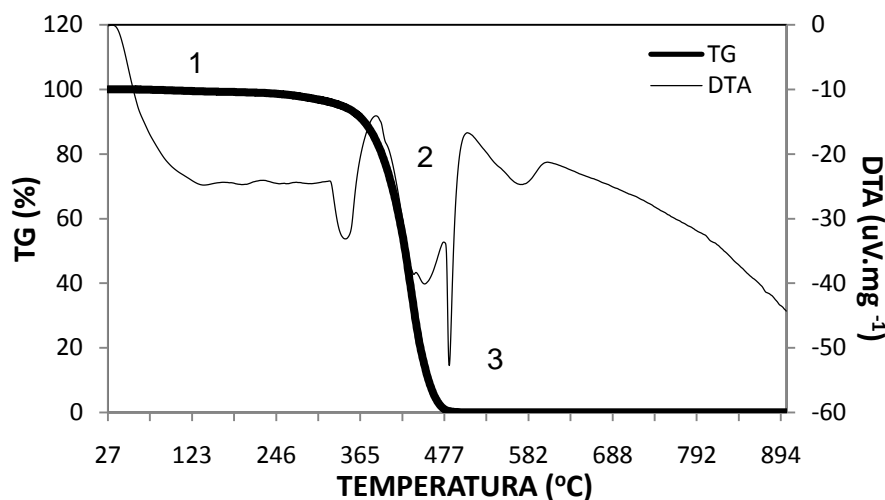


Figura 31 - Curvas TG/DTA do óleo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) obtido pela extração mecânica (JCL-2).

Verifica-se logo no início do processo térmico uma perda de massa de 7,9%, entre 25-135°C, para o JCL-1, e de 1,38%, entre 29-147°C, para o JCL-2, provavelmente atribuída à perda de umidade ou de alguma substância volátil presente no óleo.

A segunda decomposição térmica apresentou uma perda de massa de 54,66%, no intervalo de temperatura de 180-422°C, para o JCL-1, e de 94,74%, no intervalo de temperatura de 217-466°C, para o JCL-2, atribuída à volatilização dos triacilglicerídeos. Uma terceira decomposição térmica, com perda de massa igual a 37,44%, ocorreu no intervalo de 421-900°C, para o JCL-1, atribuída a decomposição dos triacilglicerídeos de cadeia mais longa. Já para o JCL-2 a perda de massa foi de 3,88%, na faixa entre 465-849°C, relacionada a resíduos orgânicos presentes no óleo.

Estas observações podem ser comprovadas pela curva de DTA do óleo, pela qual se pode observar a presença de três transições endotérmicas (pico para baixo) relacionadas à decomposição dos compostos orgânicos. A **Tabela 15** apresenta os resultados para todos os eventos da TG/DTA do óleo do pinhão manso.

Tabela 15 - Resultados da análise térmica do óleo do pinhão manso (JCL-1) e (JCL-2).

Óleo do pinhão manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)				
Etapas		1	2	3
Δ Temperatura (°C)	JCL-1	25-135	180,61-421,26	421,26-899,82
	JCL-2	29-147	217,26-465,78	465,78-848,42
Pico		endotérmico	endotérmico	Endotérmico
Temperatura Pico	JCL-1	70,83	373,28	754,06
DTA (°C)	JCL-2	119,59	434,85	566,70
Perda de Massa (%)	JCL-1	7,90	54,66	37,44
	JCL-2	1,38	94,74	3,88

Para os co-produtos, cascas do fruto e casca da semente, as curvas termogravimétricas são apresentadas nas **Figuras 32** e **33**, verificam-se comportamentos semelhantes, apresentando para ambos dois estágios de decomposição térmica bem definidos e um estágio de decomposição térmica no final bem prolongado. As biomassas, caracterizadas por resíduos de cascas ou madeiras, consistem basicamente de hemicelulose, celulose, lignina e outros extrativos e materiais inorgânicos em menores proporções (BRITO e BARRICHELO, 1982; SRICHAROENCHAIKUL e ATONG, 2009; SRICHAROENCHAIKUL et al., 2008).

O primeiro estágio de decomposição térmica é atribuído à perda de umidade, sendo observada uma redução de massa de 4-5% aproximadamente para os co-produtos. A segunda decomposição iniciou a partir de 150°C, para a casca da semente, e 163°C, para a casca do fruto, atribuída à degradação térmica da hemicelulose e a quebra de ligações da celulose com uma perda de massa de 55,14% e 58,13%, para a casca da semente e casca do fruto, respectivamente. Já o terceiro estágio de decomposição térmica ocorreu a partir de 390°C, para ambos os co-produtos, e se prolongando até o final do processo a 900°C, ocorrendo desta forma em uma larga faixa de temperatura sendo atribuída a degradação final da celulose e a degradação da lignina.

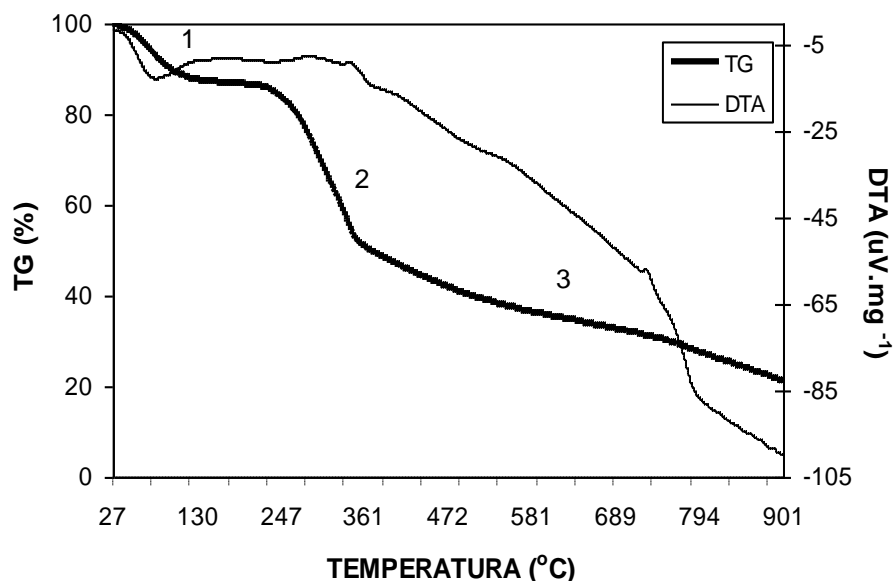


Figura 32 - Curvas TG/DTA da casca do fruto do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

As curvas DTA confirmam as observações pela presença de três transições endotérmicas (pico para baixo) relacionadas à degradação dos compostos orgânicos. As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados da análise térmica para todos os eventos da TG/DTA dos co-produtos, casca do fruto e casca da semente do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

Tabela 16 - Resultados da análise térmica da casca do fruto do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

Casca do Fruto			
Etapas	1	2	3
Δ Temperatura (°C)	27,19-143,79	163,79-396,02	396,02-898,72
Pico	endotérmica	endotérmica	endotérmica
Temperatura Pico DTA (°C)	67,59	284,04	785,56
Perda de Massa (%)	4,98	58,13	36,89

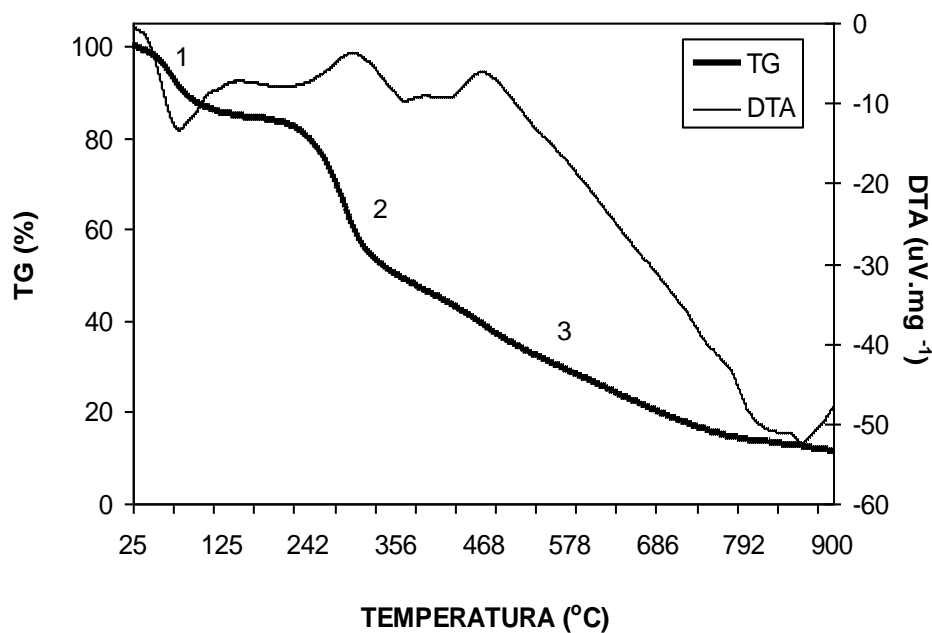


Figura 33 - Curvas TG/DTA da casca da semente da *Jatropha curcas L.*

Tabela 17 - Resultados da análise térmica da casca da semente do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*).

Casca da Semente			
Etapas	1	2	3
Δ Temperatura (°C)	25-140,67	150,67-392,19	392,19-898,41
Pico	endotérmica	endotérmica	Endotérmica
Temperatura Pico DTA (°C)	64,48	298,85	859,83
<i>Perda de Massa (%)</i>	4,89	55,14	39,97

4.7 Avaliação físico-química do potencial do biocombustível obtido a partir do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*)

4.7.1 Transesterificação Metílica e Etílica

Como a reação de transesterificação é um sistema em equilíbrio, a presença de água e ácidos graxos livres desloca o equilíbrio da reação no sentido da reação reversa nesta pré-etape do sistema, sendo assim favorecido a existência do grupo hidróxido, oriundo do catalisador, no meio reacional. Com a presença da hidroxila a reação de hidrólise do triglicerídeo é favorecida, conduzindo a formação do sabões. Neste sentido, a umidade foi retirada com o desenvolvimento do processo de secagem de todo o óleo através do aquecimento em estufa, o que garante a ausência de água no óleo vegetal aplicado no processo de transesterificação.

Como apresentado na **Tabela 18**, o índice de acidez do óleo de pinhão manso analisado é de 3,15 mg KOH/g. Com este valor de ácidos graxos livres, sugeriu-se a aplicação do processo de transesterificação com catalisador homogêneo ácido (H_2SO_4) no lugar do catalisador básico (KOH ou NaOH). Neste sentido, as amostras de Biodiesel metílico e etílico obtidos a partir deste método de transesterificação do óleo de pinhão manso apresentaram, respectivamente, rendimentos do processo de produção de 94% e 96%. Observa-se, neste resultado que, nas mesmas condições, a produção do Biodiesel aplicando o álcool etílico como reagente é mais eficiente em relação à rota metílica. Assim, como a matriz brasileira de biocombustíveis favorece a utilização do etanol, devido à grande oferta, este processo de produção de Biodiesel de pinhão manso a partir da rota etílica pode ser otimizado de modo a avaliar as melhores condições reacionais, onde se viabilize maior eficiência do processo e melhor qualidade do combustível obtido.

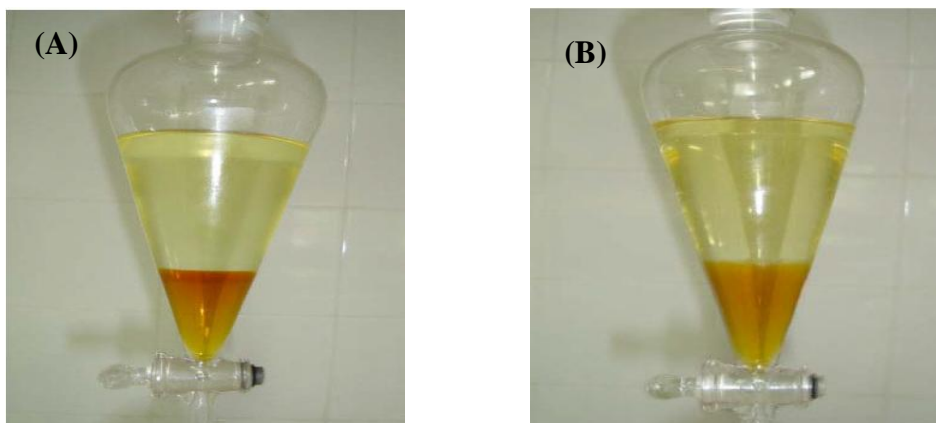


Figura 34 - Separação da glicerina do Biodiesel pela rota metílica (A) e pela rota etílica (B).
 FONTE: Cristiane Daliassi

A **Tabela 18** apresenta os parâmetros de caracterização físico-química do Biodiesel de pinhão manso obtido pela rota metílica e pela rota etílica. Os resultados do rendimento do processo de transesterificação foram muito bons, sendo a rota etílica (96%) superior a rota metílica (94%).

Tabela 18 - Parâmetros físico-químicos do Biodiesel de pinhão manso obtido pelo processo de transesterificação via rota metílica e etílica e B0, B5, B100 comercializado no Amazonas.

Parâmetros	Biodiesel Metílico	Biodiesel Etílico	B100 (AM)*	B5 (AM)*	B0 (AM)*	Norma ANP (2012)
Rendimento (%)	94	96	-	-	-	NC
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,7879 ± 0,02	4,5132 ± 0,3	0,80	0,61	0,53	< 0,5
Massa específica a 20°/4°C (kg/m ³)	883,02 ± 0,2	889,31 ± 0,2	882,0	841,30	838,5	850-900
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	5,41 ± 0,01	9,3685 ± 0,02	4,32	3,53	3,50	3,0-6,0
Teor de Enxofre (%)	0,002	0,001	<0,001	0,111	0,134	< 0,005
PCS (MJ/kg)	37,66	37,47	42,61	48,54	50,99	NC

NC = Não Consta

Média ± Desvio Padrão para ensaio em triplicata.

*SOUZA et al., 2009.

Para o Biodiesel temos como parâmetro preponderante a análise de índice de acidez, fator de qualidade extremamente importante, pois, influencia diretamente na corrosão e na formação de gomas no motor. Desse modo o Biodiesel obtido a partir da rota metílica apresentou melhor índice de acidez (0,7879 mg KOH/g), entretanto, o valor obtido ficou um pouco acima ao estabelecido na Resolução ANP 14/2012 (ANP, 2012). O poder calorífico superior (PCS) determinado para as amostras apresentaram valores próximos ao do Diesel.

4.7.1.1 Análise Comparativa das propriedades físico-químicas do Biodiesel Metílico e Etílico com o Biodiesel comercializado no Amazonas

Os parâmetros físico-químicos para o Biodiesel puro (B100) foram determinados conforme a Resolução ANP 42/2004 (ANP, 2004) no sentido de avaliar sua concordância com esta especificação, sendo apresentados na **Tabela 18**. Porém com a introdução da Resolução ANP 14/2012 (ANP, 2012) podemos verificar que o índice de acidez do B100 e o Biodiesel de pinhão manso via rota metílica encontra-se um pouco acima dos limites estabelecidos pela especificação, já o Biodiesel de pinhão manso via rota etílica apresentou uma acidez bem acima da norma. Na mistura binária (B5) o índice de acidez também apresentou não conformidade com a Resolução ANP 14/2012 (ANP, 2012).

Quanto aos resultados das análises de qualidade da adição de 5% de Biodiesel no diesel puro (B0) são apresentados também na **Tabela 18**. Foi observado que a introdução do Biodiesel na mistura binária (B5) promoveu uma pequena elevação na massa específica, isto ocorre devido às interações moleculares, visto que o óleo diesel tem na sua composição somente hidrocarbonetos, enquanto que o Biodiesel é formado por ésteres. Valores altos de massa específica possibilitam um bom funcionamento do motor, com boa lubrificação, evitando entupimentos. O Biodiesel de pinhão manso obtido apresentou valores de massa

específica similares ao B100 podendo desta forma ser utilizado nas misturas binárias comerciais.

A viscosidade cinemática, que também é uma propriedade fluidodinâmica, expressa a resistência oferecida pela substância ao escoamento sob gravidade. Os resultados do efeito da adição do Biodiesel no óleo diesel expressaram um pequeno aumento da viscosidade. Este resultado é esperado uma vez que o biocombustível possui uma viscosidade mais elevada que o óleo diesel. O controle deste parâmetro de qualidade visa garantir um funcionamento adequado nos sistemas de injeção e nas bombas de combustível. Observamos que a viscosidade do Biodiesel do pinhão manso apresenta uma viscosidade superior ao B100, com isso deve-se tomar o cuidado na sua adição nas misturas binárias para que não fique fora dos limites estabelecidos pela norma.

Quanto à análise do Teor de Enxofre foi observada uma redução com a adição de Biodiesel na mistura binária (B5), enfatizando sua eficiência ambiental, traduzindo em menores níveis de emissão de SO_x para a atmosfera. Vale ressaltar que a redução do Teor de Enxofre proporcionada pela adição de Biodiesel no diesel interior pode resultar em uma mistura de combustível de uso metropolitano. O Biodiesel de pinhão manso também apresentou níveis de enxofre similares ao B100 avaliado neste estudo.

A análise calorimétrica foi realizada mediante o ensaio do Poder Calorífico Superior (PCS), o qual mede o poder carburante do combustível através da determinação da potência máxima a ser atingida pelo motor em operação. Observa-se que com a adição de Biodiesel ao diesel (B5) o PCS apresenta uma pequena redução, mas com valores muito próximos ao do diesel interior. O Biodiesel de pinhão manso apresentou PCS na faixa de 37-38 MJ/kg e com sua utilização em misturas binárias também devem ocorrer uma redução.

4.7.2 Craqueamento Térmico ou Pirólise

A reação de craqueamento térmico para o óleo do pinhão manso mostrou que são produzidas misturas complexas. A distribuição dos produtos finais é fortemente dependente das variáveis reacionais tais como; o tipo de reator, o tempo de residência do produto de alimentação, a temperatura de reação, assim como o procedimento de coleta dos produtos e técnicas de análises utilizadas. Misturas líquidas com elevada percentagem de hidrocarbonetos são obtidas, mas na maioria desses estudos compostos oxigenados indesejáveis como ácidos carboxílicos e cetonas também estão presentes (LIMA, RUBIM, SUAREZ, 2004; ADEBANJO, DALAI, BAKHSHI, 2005; ALENCAR, ALVES, CRAVEIRO 1983; IDEM, KATIKANENI, BAKHSHI, 1996).

Ao final da reação, após a liberação dos vapores e após o resfriamento do reator por aproximadamente 12 horas foi observado que o Bio-óleo obtido apresentou uma coloração escura e no fundo do reator formou-se um resíduo denso. Este resíduo foi quantificado após secagem em estufa a 105°C por 3 horas obtendo um valor de 15% com relação à massa inicial de óleo utilizada na reação, o restante foram perdas devido à formação de vapores que foram calculados por diferença, conforme apresentado na **Tabela 19**.

Tabela 19 - Rendimento do processo de craqueamento térmico do óleo de pinhão manso a 400°C.

Massa de Óleo	Rendimento					
	Massa de Bio-óleo		Massa de resíduo		Vapores	
(g)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
200	150	75	30	15	20	10

Os vapores provenientes da quebra das moléculas dos triacilglicerídeos são formados acima de 350°C. O óleo do pinhão manso sofreu degradação devido a oxidação que foi acelerada pela alta temperatura e pela presença de oxigênio no reator ocasionando

modificações das características físico-químicas e organolépticas do Bio-óleo tornando-o escuro, viscoso, com um pH ácido (2,8) e com um odor desagradável.



Figura 35 - Bio-óleo obtido por craqueamento térmico do óleo do pinhão manso a 400°C.
FONTE: Cristiane Daliassi

A **Tabela 20** apresenta os resultados obtidos das análises físico-químicas do Bio-óleo de pinhão manso e do diesel petroquímico para efeito de comparação. Pode-se observar que após o processo de craqueamento térmico, o índice de acidez do produto obtido foi bastante elevado (145,11 mg KOH/g), indicando que o processo provocou a decomposição térmica das moléculas de triglicerídeos, gerando grupos de compostos oxigenados, principalmente os ácidos carboxílicos. Observou-se também que a viscosidade para o produto do craqueamento térmico é bastante elevado em torno de 10 mm²/s, provavelmente causado pela quantidade de ácidos graxos livres formados com a quebra das moléculas de triacilglicerídeos. Os resultados encontrados para a massa específica estão consoantes com os parâmetros estabelecidos pela norma vigente (ANP, 2011) para diesel de petróleo.

Para identificação dos hidrocarbonetos presentes no Bio-óleo obtido torna-se necessário realizar uma destilação para separar as frações pesadas das frações leves e

posteriormente analisar por cromatografia gasosa, porém o estudo preliminar realizado foi de verificação das propriedades.

Tabela 20 - Parâmetros físico-químicos do Bio-óleo de pinhão manso obtido pelo processo de craqueamento térmico.

Parâmetros	Unidades	Bio-óleo	Diesel (ANP, 2011)
Rendimento	%	75	NC
Índice de Acidez	mg KOH/g	145,11 ± 0,04	NC
Massa específica a 20°/4°C	kg/m ³	852,07 ± 0,2	820 a 880
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	10,22 ± 0,01	2,0 a 5,0
PCS	MJ/kg	37,66 ± 0,04	42-45

NC = Não Consta

Média ± Desvio Padrão para ensaio em triplicata.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

- Os frutos do pinhão manso, coletados com aproximadamente 2 a 3 anos de idade da planta e provenientes do Estado do Amazonas, foram caracterizados fisicamente quanto ao comprimento e largura, assim como a massa. Os resultados mostraram que estas características apresentaram-se de forma similar com o pinhão manso de outras regiões.

- A avaliação física também nos forneceu informações quanto à geometria dos frutos e sementes do pinhão manso através dos resultados da esfericidade indicando que a forma do fruto é muito próxima a geometria de uma esfera, já para as sementes e o albúmen a forma é muito similar a uma elipsóide.

- As sementes sem casca (albúmen) da *Jatropha curcas L.* apresentaram elevado teor de óleo, obtido pela extração com solvente (método *Soxhlet*), com valores entre 44% a 51%. Mesmo que o rendimento de óleo na semente seja menor que o babaçu, diversas são as vantagens que demonstram seu potencial, tais como: alta resistência a condições impróprias para o cultivo e adaptabilidade a terrenos salinos, desérticos, pobres ou marginais, de pH extremos. Estes benefícios conferem a esta espécie como uma alternativa promissora de matéria-prima para produção de biocombustíveis.

- O processo de extração mecânica com as sementes do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) confirmou o que era esperado, um rendimento menor do que a extração química, em torno de

33%, porém muito bom ficando dentro da faixa (30-35%) para este tipo de processo conforme a literatura.

➤ Quanto às propriedades físico-químicas para o óleo, extraído pelo método *Soxhlet*, indicou ser um óleo de acidez intermediária, sem enxofre e os demais parâmetros dentro do esperado.

O óleo obtido pelo processo mecânico apresentou características físico-químicas semelhantes ao processo químico.

➤ O perfil de ácidos graxos do óleo JCL-1, obtido por cromatografia gasosa, apresentou maiores concentrações para os ácidos oléico (C 18:1) e linoléico (C 18:2), seguidos dos ácidos palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), palmitoléico (C 16:1) e araquídico (C 20:0) em menores concentrações.

➤ Os ensaios de estabilidade oxidativa realizados via *Rancimat* indicaram que as reações de oxidação do óleo JCL-1 e do óleo JCL-2 aconteceram após 12 horas de análise, tempo superior ao exigido pela ANP (EN 14112) que é de no mínimo 6 horas.

➤ A avaliação energética através da análise imediata para os co-produtos do processo de extração do óleo mostraram que as biomassas (cascas e tortas) apresentaram baixo teor de umidade e elevado teor de voláteis, com destaque para a casca da semente que apresentou um melhor comportamento energético, características que favorecem para a sua aplicabilidade em processos de geração de energia (combustão, gaseificação, etc).

➤ O poder calorífico superior para os óleos (JCL-1 e JCL-2) apresentaram valores elevados, com destaque para o JCL-1 que foi de 39,25 MJ/kg ficando muito próximo do Diesel. O PCS

para os co-produtos ficaram na faixa de 17-21 MJ/kg sendo considerados muito bons e superiores a diversos resíduos agrícolas, como por exemplo, a casca de arroz (16,33 MJ/kg) e co-produtos da mamona (16,02 MJ/kg).

➤ Verificou-se pelas curvas de TG/DTA, realizadas em atmosfera de nitrogênio, que o óleo da *Jatropha curcas L.* apresentou estabilidade térmica até 180°C para JCL-1 e até 217°C para JCL-2. O estudo da estabilidade térmica para os co-produtos, casca do fruto e casca da semente, mostraram que a degradação dos compostos orgânicos é iniciada em torno de 180°C e 150°C, respectivamente, porém permanece até aproximadamente 900°C, devido uma maior resistência para a quebra das ligações da celulose e da lignina completamente, tornando um bom material para produção de carvão vegetal.

➤ A avaliação físico-química do Biodiesel obtido via transesterificação metílica, cujo rendimento do processo foi de 94%, apresentou conformidade com a Resolução 14/2012 da ANP, com exceção para o índice de acidez que ficou um pouco acima da faixa permitida. Já o Biodiesel via transesterificação etílica apesar de ter obtido um rendimento maior não apresentou conformidade em dois parâmetros, índice de acidez e viscosidade.

➤ O Bio-óleo obtido por craqueamento térmico teve um rendimento satisfatório (75%), um PCS elevado (37,66 MJ/kg) e próximo ao Diesel, porém encontra-se em não conformidade com a Resolução 65/2011 da ANP, principalmente quanto ao índice de acidez que apresentou um valor muito alto.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A fim de se dar continuidade à linha de pesquisa realizada nesta Tese são feitas as seguintes sugestões:

- Fazer parceria com o ICET de Itacoatiara que já está trabalhando no melhoramento genético desta espécie para realizar um acompanhamento do teor de óleo extraído das sementes modificadas de pinhão manso.
- Testar o óleo de pinhão manso em processos de conversão de biocombustíveis, craqueamento com e sem utilização de catalisadores (utilizar catalisadores mesoporosos, tipo MCM-41).
- Dar continuidade no aproveitamento dos co-produtos (cascas e tortas) gerados da cadeia produtiva de biocombustíveis do pinhão manso, utilizando no estudo de produção de carvão vegetal devido o alto teor de material volátil.
- Realizar estudos para a identificação da composição química elementar (teores de carbono, hidrogênio e oxigênio), assim como a composição macromolecular (teores de celulose, lignina, hemiceluloses e extrativos) da torta e cascas para utilizar em processos de biodigestão para produção de energia (biogás).
- Dar continuidade no estudo térmico e oxidativo para o óleo, o biodiesel e bio-óleo de pinhão manso, porém avaliar em diferentes condições de armazenamento.

REFERÊNCIAS

- ACHTEN, W. M. J.; VERCHOT, L.; FRANKEN, Y. J.; MATHIJS E.; SINGH V. P.; AERTS R.; MUYS B. Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, v.32, p.1063-1084, 2008.
- ADEBANJO, A. O.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. *Energy & Fuels*, v.19, p.1735-1741, 2005.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.33, p.233-271, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E. BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO (ANP). *Resolução nº 42*, de 24.11.2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Relatório Anual de venda de Combustíveis, 2008. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: Março de 2009.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Os biocombustíveis no Brasil. III Conferência da Associação de Reguladores de Energia dos Países de Língua Oficial Portuguesa (RELOP), Rio de Janeiro, 2010.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E. BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO (ANP). *Resolução nº 65*, de 9.12.2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E. BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO (ANP). *Resolução nº 14*, de 11.5.2012.
- AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. *European Journal of Scientific Research*, v.29, n.3, p.396-403, 2009.
- AKINTAYO, E. T. Characteristics and composition of Parkia biglobbosa and Jatropha curcas oils and cakes. *Bioresource Technology*, v.92, p.307-310, 2004.
- ALBUQUERQUE, F. A.; OLIVEIRA, M. I. P.; LUCENA, A. M. A.; BARTOLOMEU, C. R. C.; BELTRÃO, N. E. M. Crescimento e Desenvolvimento do Pinhão Manso: 1º Ano Agrícola, *EMBRAPA agropecuária oeste*, p.1-21, 2008.
- ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. *J. Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.31, n. 6, p.1268-1270, 1983.
- ANDRADE, R. D. A. Calor de combustão de blendas do tipo Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo. 2009. 91p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília - UNB.

-
- ANGELUCCI, E.; CARVALHO, L. R.; CARVALHO, N. R. P.; FIGUEIREDO, B. I.; MANTOVANI, B. M. D.; MORAES, M. R. Análise química de alimentos: manual técnico. São Paulo, 1987, 123p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Brasília: ANVISA, 1, 2004, 52p.
- AREGHEORE, E. M.; BECKER, K. & MAKKAR, H. P. S. Detoxification of a toxic variety of *Jatropha curcas* using heat and chemical treatments, and preliminary nutritional evaluation with rats. *South Pacific Journal of Natural Science*, v.21, p.50-56, 2003.
- ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curca L.*) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas*, v.8, n.1, p.789-799, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 8633: Carvão vegetal - Determinação do Poder Calorífico*, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 8112: Carvão vegetal - Análise Imediata*, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 7148: Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro*, 2001.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.9, p.363-378, 2005.
- BECKER, K.; MAKKAR, H. P. S.; ADERIBIGBE, A. O. Comparative evaluation of non-toxic and toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors. *Food Chemistry*, v.62, n.2, p.207-215, 1998.
- BILLAUD, F.; DOMINGUEZ, V.; BROUTIN, P.; BUSSON, C. Production of Hydrocarbons by Pyrolysis of Methyl Esters from Rapeseed Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.72, n.10, p.1149-1154, 1995.
- BOLIGON, F.; SANTOS, R. F.; BARICCATTI, R. A.; LUNELLI, I. E.; BORSOI, A.; VIANA, O. H. Cultura do Pinhão Manso, aspectos tecnológicos e econômicos para a produção de Biodiesel, *Cascavel*, v.4, n.1, p.115-131, 2011.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Carvão vegetal de madeira de desbaste de *Pinus*. *Circular Técnica IPEF*, v.146, p.1-12, 1982.
- BRUM, A. A. S. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica. 2004. 79p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo (USP-Piracicaba), Piracicaba.
- BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova*, v.32, n.4, p.849-854, 2009.

-
- CÂMARA, G. M. S. Biodiesel Brasil - Estado Atual da Arte, Piracicaba, 2006. Disponível em: <http://www.cib.org.br/agroenergia.php>. Acesso em: Maio de 2007.
- CHANG, C. C.; WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.39, p.1543-1548, 1947.
- CHEN, M. J.; HOU, L. L.; ZHANG, G. W. The diterpenoids from *Jatropha curcas* L. *Acta Botanica Sinica*, v.30, n.3, p.308-311, 1988.
- CHEN, B.; LANDSMAN-ROSS, N.; NAUGHTON, R.; OLENYIK, K. *Jatropha curcas* L.: biodiesel solution or all hype? A scientific approach, economic and political analysis of the future energy crop. *Energy and Energy Policy*, 33p, 2008.
- CHIVANDI, E.; ERLWANGER, K. H.; MAKUZA, S. M.; READ, J. S.; MTIMUNI, J. P. Effects of dietary *Jatropha curcas* meal on percent packed cell volume, serum glucose, cholesterol and triglyceride concentration and alpha-amylase activity of weaned fattening pigs. *Research Journal of Animal and Veterinary Sciences*, v.1, n.1, p.18-24, 2006.
- CHIVANDI, E.; MTIMUNI, J. P.; READ, J. S.; S. M. MAKUZA. Effect of Processing method on phorbol esters concentration, total phenolics, trypsin inhibitor activity and the proximate composition of the Zimbabwean *Jatropha curcas* provenance: a potential livestock feed. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, v.7, p.1001-1005, 2004.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA (CBRATEC), VII, 2011. São Pedro-SP. Anais do VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro-SP, 2011, 3p.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA (COBEQ), VIII, 2009. Uberlândia-MG. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia-MG, 2009, 8p.
- CORREIA, M. J. S. Avaliação do potencial de *Jatropha curcas* L. para produção de biodiesel (Santiago - Cabo Verde). 2009. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica), Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- CORTEZ, L. A.; LORA, E. S. Tecnologia de conversão energética da biomassa. EDUA/EFEI. Manaus, 1997, 527p.
- CROOKES, R. J. Comparative bio-fuel performance in internal combustion engines. *Biomass and Bioenergy*, v.30, p.461-468, 2006.
- DANDIK, L.; AKSOY, H. A. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Processing Technology*, v.57, p.81-92, 1998.
- DRANSKI, J. A. L.; PINTO JÚNIOR, A. S.; STEINER, F.; ZOZ, T.; MALAVASI, U. C.; MALAVASI, M. M.; GUIMARÃES, V. F. Physiological maturity of seeds and colorimetry of fruits of *Jatropha curcas* L. *Revista Brasileira de Sementes*, v.32, n.4, p.158-165, 2010.

-
- DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of metil soyate (biodiesel). *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.79, n.9, p.915-920, 2002.
- EMBRAPA. Maturação de frutos e sementes de pinhão manso. EMBRAPA, 12/2009. Disponível em: http://www.cpatsa.embrapa.br:8080/public_electronica/downloads/COT145.pdf. Acesso em: janeiro de 2011.
- ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G., BARRERA-ARELLANO, D. Metodologia padrão alemã para a análise de gorduras e outros lipídeos. Campinas: UNICAMP; 1995, 516p.
- FOIDL, N.; FOIDL, G.; SANCHEZ, M.; MITTELBAACH, M; HACKEL, S. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. *Bioresource Technology*, v.58, p.77-82, 1996.
- FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.63, p.1375-1380, 1986.
- GOMES, M. M. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe. 2009, 93p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), UFRJ, Rio de Janeiro.
- GRIMM, C. Evaluation of damage to physic nut (*Jatropha curcas*) by true bugs. *Entomologia Experimentalis et Applicata*, v.92, n.2, p.127-136, 1999.
- GUBITZ, G. M.; MITTELBAACH, M.; TRABI, M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. *Bioresource Technology*, v.67, p.73-82, 1999.
- GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; Frety, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. *Catalysis Today*, v.5, n.4, p.533-544, 1989.
- HASS, W. M. M.; Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. *Industrial Crops and Products*, v.12, p.11-18, 2000.
- HENNING, R. K. *Jatropha curcas* in África. 2004. Disponível em: <<http://www.indutourismnews.com/africa.html>>. Acesso em: junho de 2008.
- HOLANDA, A.. Cadernos de Altos Estudos nº 1: Biodiesel e Inclusão Social, 1ª ed., Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações: Brasília, 2004.
- HORWITZ, W. Official Methods of Analysis of AOAC International. *Association of Official Analytical Chemists*, v.17, n.41, p.1-69, 2000.
- IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam. *Energy & Fuel*, v.10, n.6, p.1150-1162, 1996.

-
- JUHÁSZ, A. C. P.; PIMENTA, S.; SOARES, B. O.; MORAIS, D. L. B.; RABELLO, H. O. Biologia floral e polinização artificial de pinhão manso no norte de Minas Gerais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.44, n.9, p.1073-1077, 2009.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, v.88, p.669-677, 2007.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P.; Manual de Biodiesel. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006, 340p.
- KORBITZ, W. Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect. *Renewable Energy*, v.16, p.1078-1083, 1999.
- KUMAR, V.; MAKKAR, H. P. S.; AMSELGRUBE, W.; BECKER, K. Physiological, haematological and histopathological responses in common carp (*Cyprinus carpio L.*) fingerlings fed with differently detoxified *Jatropha curcas* kernel meal. *Food and Chemical Toxicology*, v.48, p.2063-2072, 2010.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, v.80, n.5, p.693-698, 2001.
- LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using RANCIMAT test. *European Journal of Lipid, Science and Technology*, v.105, p.149-155, 2003.
- LANDIS, P. S.; CRAVER, R. H.; BARTON, D. E. Pyrolysis Studies with Jojoba Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.40, n.3, p.456-457, 1992.
- LANG, X.; DALAI, A.; HERZT, P. B.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresource Technology*, v.80, p.53-62, 2001.
- LIMA, D. G.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.71, p.987-996, 2004.
- LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.
- LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCÍA-AYUSO, L. E.; Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, v.369, p.1-10, 1998.
- MA, F.; HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
- MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, v.98, p.2351-2368, 2007.

-
- MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. *Jatropha curcas*, a promising crop for the generation of biodiesel and value-added coproducts. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.111, p.773-787, 2009.
- MARTINEZ-HERRERA, J.; SIDDHURAJU, P.; FRANCIS, G.; DAVILA-ORTIZ, G.; BECKER, K. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico. *Food Chemistry*, v.96, p.80-89, 2006.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). Programa Brasileiro de Biocombustíveis (PROBIODIESEL). Disponível em: <<http://dabdoub-labs.com.br/pdf/probiodiesel.pdf>>. Acesso em: Maio 2007.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Programa Luz para Todos: Biodiesel e Óleo Vegetal in natura - Soluções Energéticas para a Amazônia, Brasília. 168p, 2008.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. Ed. Varela, São Paulo, 1998, 150p.
- OETTERER, M; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. Fundamentos de ciência e Tecnologia de Alimentos. Ed. Manole, São Paulo, 2006, 612 p.
- OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. *Biomass and Bioenergy*, v.19, p.1-15, 2000.
- PAHL, G. Biodiesel: Growing a new energy economy, Chelsea Green, 2nd Edition, Canadá, 368p., 2005.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, 2003, 68p.
- PARR INSTRUMENT COMPANY. The Series 5500 HP Compact Reactors. Disponível em: <http://www.parrinst.com/default.cfm?Page_ID=189>. Acesso em: Abril de 2010.
- PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.16, p.1313-1330, 2005.
- PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G. Estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais para a produção de Biodiesel Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2009/trabalhos/1/1-538-6781.htm>. Acesso em: fevereiro de 2011.
- QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. 2006. 67p. Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília -UNB.
- RIBEIRO, E.P; SERAVALLI, E.A.G, Química de Alimentos. 2^a ed. Edgard Blücher. São Paulo, 2007, 196p.

-
- ROCHA, R. B.; RAMALHO, A. R.; TEIXEIRA, A. L.; LAVIOLA, B. G.; SILVA, F. C. G.; MILITÃO, J. S. L. T. Eficiência da seleção para incremento do teor de óleo do pinhão manso. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.47, n.1, p.44-50, 2012.
- ROCHA FILHO, G. N.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, v.72, n.4, p.543-549, 1993.
- RODRIGUES, J. P.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. Balanços mássico e energético da produção de biocombustíveis pelo processo de craqueamento térmico de óleo de soja. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2007.
- SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal. In: Câmara, G. M. S. & Heiffig, L. S. (coord.): Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Piracicaba: ESALQ. 193 - 225 (2006).
- SADRAMELI, S. M.; GREEN, A. E. S. Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.78, p.445-451, 2007.
- SALIMON, J.; ABDULLAH, R. Physicochemical Properties of Malaysian *Jatropha curcas* Seed Oil, *Sains Malaysiana*, v.37, n.4, p.379-382, 2008.
- SANG, O. Y.; TWAIQ, F.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. *Energy Source*, v.25, n.9, p.859-869, 2003.
- SANTOS, R. F.; BARROS, A. L.; MARQUES, F. M.; FIRMINO, P. D. T.; REQUIÃO, L. E. G. Análise Econômica. In: Azevedo, D. M. P.; Lima, E. F. O agronegócio da mamona no Brasil. *EMBRAPA-SPI*, p.17-35, 2001.
- SAPUAN, S. M.; MASJUKI, H. H.; AZLAN, A. The use of palm oil as diesel fuel substitute. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers - Part A: Journal of Power Engineering*, v.210, p.47-53, 1996.
- SATURNINO, H. M.; GONÇALVES, N. P.; SILVA, J. T. A.; PACHECO, D. D. Implantação de unidades de validação de tecnologia pinhão-manso. *Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais*, 1-5, 2006.
- SATURNINO, H. M.; PACHECO, D. D.; KAKIDA, J.; TOMINAGA, N.; GONÇALVES, N. P. Cultura do Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.). *Informe Agropecuário*, v.26, n.229, p.44-78, 2005.
- SEBRAE. Biodiesel. Biblioteca do SEBRAE, 03/04/2007. Disponível em: <http://www.biblioteca.sebrae.com.br>. Acesso em: Maio de 2007.
- SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. N. Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of *Jatropha* Oil. *Energy Fuels*, v.18, n.1, p.154-159, 2004.

-
- SHAH, S.; SHARMA, A.; GUPTA, M. N. Extraction of oil from *Jatropha curcas L.* seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning. *Industrial Crops and Products*, v.20, p.275-279, 2004.
- SILVA, E. P. Fontes renováveis de energia para o desenvolvimento sustentável. ComCiência, Campinas, 15/12/2004. Disponível em: <<http://comciencia.locaweb.com.br/reportagens/2004/12/15.shtml>>. Acesso em: Maio de 2007.
- SINGH, J.; BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of Food Engineering*, v.43, p.75-82, 2000.
- SINGH, R. N.; VYAS, D. K.; SRIVASTAVA, N. S. L.; NARRA, M. SPRERI experience on holistic approach to utilize all parts of *Jatropha curcas* fruit for energy. *Renewable Energy*, v.33, p.1868-1873, 2008.
- SIRISOMBOON, P.; KITCHAIYA, P.; PHOLPHO, T.; MAHUTTANYAVANITCH, W. Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas L.* fruits, nuts and kernels. *Biosystems Engineering*, v.97, p.201-207, 2007.
- SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. *Acta Amazonica*, v.39, n. 2, p.383-388, 2009.
- SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Thermal decomposition study on *Jatropha curcas L.* waste using TGA and fixed bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.85, p.155-162, 2009.
121. SRICHAROENCHAIKUL, V.; PECHYEN, C.; AHT-ONG, D.; ATONG, D. Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (*Jatropha curcas L.*) Waste. *Energy Fuels*, v.22, n.1, p.31-37, 2008.
- SRIVASTAVA, A., PRASSAD, R. Triglycerides-based diesel fuel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.4, p.111-113, 2000.
- STIRPE, E.; PESSION-BRIZZI, A.; LORENZONI, E.; STROCHI P.; MONTANARO L.; SPERTI S. Studies on the proteins from the seeds of *Croton tiglium* and of *Jatropha curcas L.* Toxic properties and inhibition of protein synthesis in vitro. *Biochemical Journal*, v.156, p.1-6, 1976.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, v.30, n.3, p.667-676, 2007.
- SUAREZ, P. A. Z.; OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; SOUZA, L. B.; MELLO, V. M.; SILVA, E. C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M. P. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas L.* oils and application for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, v.33, p.449-453, 2009.

-
- SUJATHA, M.; DHINGRA, M. Rapid plant regeneration from various explants of *Jatropha integerrima* - Hypocotyl culture, shoot culture, leaf culture and peduncle medium optimization for oilseed ornamental plant propagation. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, v. 35, n. 3, p.293-296, 1993.
- TAPANES, N. O. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*). 2008. 219p. Tese (Doutorado), UFRJ, Rio de Janeiro.
- TIENNE, L.; DESCHAMPS, M. C.; ANDRADE, A. M. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço da laranja (*Citrus sinensis*). *Biomassa & Energia*, v.1, n.2, p.191-197, 2004.
- TOLMASQUIM, M. T. Fontes renováveis de energia no Brasil, Interciência: CENERGIA, Rio de Janeiro, 516p., 2003.
- TOMINAGA, N.; KAKIDA, J.; EDUARDO, K. Y. Cultivo de pinhão manso para produção de biodiesel. Centro de Produções Técnicas - CPT, Série Agro indústria, Viçosa-MG, 220p, 2007.
- TWAIQ, F.A.; MOHAMED, A.R.; BHATIA, S. Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.64, n.1-3, p.95-107, 2003.
- TWAIQ, F. A.; ZABIDI, N. A. M.; MOHAMED, A. R., BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Processing Technology*, v.84, n.1-3, p.105-120, 2003.
- UCZAI, P. Cadernos de Altos Estudos nº 10: Energias renováveis: riqueza sustentável ao alcance da sociedade. Disponível em: <http://www2.camara.gov.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/edicoes/pesquisa-por-assunto-1/meio-ambiente>. Acesso em: Junho de 2012.
- UNIAMERICA. Informe Semanal Uniamerica. 2011. Disponível em: www.uniamericabrasil.com.br. Acesso em: maio 2011.
- VALERI, D.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.74, n.10, p.1221-1226, 1997.
- VIANNA, F. C. Análise de Ecoeficiência: avaliação do desempenho econômico-ambiental do biodiesel e petrodiesel. 2006. 205p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo.
- VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. *Energy Fuels*, v.9, n.6, p.1090-1096, 1995.
- VYAS, D. K.; SINGH, R. N. Feasibility study of *Jatropha* seed husk as an open core gasifier feedstock. *Renewable Energy*, v.32, p.512-517, 2007.
- WENDLANDT, W. W.; Thermal Analysis, 3ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1986, 424p.

ANEXOS

ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA DA TESE DE DOUTORADO

Artigos em Revistas Indexadas

SOUZA, C. D. R.; SOUZA, R. C. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, K. S.; JEFFREYS, M. F.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. *Acta Amazonica*, 39, 181-186, 2009.

Trabalhos completos publicados em Anais de Congressos

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S. Estudo das propriedades térmicas dos resíduos do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) utilizando TG/DTA. *Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Salvador-BA, 2012.

SOUZA, C. D. R.; MONTOYA, D. M. C.; CHAAR, J. S.; FERREIRA, F. M. Estudo do rendimento do processo de extração do óleo da *Jatropha curcas L.* cultivada no Amazonas em diferentes períodos do ano. *Anais do 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Belo Horizonte-MG, 2010.

SOUZA, C. D. R.; SOUZA, R. C. R.; CHAAR, J. S.; JEFFREYS, M. F. Determinação do poder calorífico de biomassas da região Amazônica. *Anais da 61ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, Manaus-AM, 2009.

SOUZA, C. D. R.; SILVA, M. M.; SOUZA, R. C. R. Banco de dados de recursos energéticos de biomassa do Estado do Amazonas. *Anais da 61ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, Manaus-AM, 2009.

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; SOUZA, K. S.; JEFFREYS, M. F. Avaliação do poder energético de espécies oleaginosas presentes no Estado do Amazonas. *Anais da 61ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência*, Manaus-AM, 2009.

SOUZA, C. D. R.; SOUZA, R. C. R.; CHAAR, J. S.; JEFFREYS, M. F. Estudo energético dos resíduos e da torta da *Jatropha curcas L.* cultivada no Amazonas. *Anais do 3º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, Brasília-DF, 2009.

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; PASSOS, R. R.; SOUZA, K. S.; CONCEIÇÃO, R. C.; MELO, J. L.; COSTA, E. J. C. Caracterização do óleo e do biodiesel de pinhão manso no Estado do Amazonas. *5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, Lavras-MG, 2008.

PROJETOS DE PESQUISA

TÍTULO: Estudo e caracterização de espécies oleaginosas do Estado do Amazonas
COORDENADORA: Cristiane Daliassi Ramos de Souza
FINANCIADOR: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (PIPT/FAPEAM)
PERÍODO: dezembro/2008 a dezembro/2010.

TÍTULO: Caracterização e estudo da variabilidade genética de acessos de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) no Estado do Amazonas
COORDENADOR: Fabio Medeiros Ferreira
Pesquisadora: Cristiane Daliassi Ramos de Souza
FINANCIADOR: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq
PERÍODO: dezembro/2008 a dezembro/2011.

ANEXO B: RESOLUÇÃO ANP Nº 65, DE 9.12.2011 – Especificação do Óleo Diesel

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE				MÉTODO	
		TIPO A e B				ABNT NBR	ASTM/EN
		S10	S50 (2)	S500	S1800 (3)		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas				14954	D4176
Cor	-	(4)		(5)(6)			
Cor ASTM, máx.	-	3,0 (7)				14483	D1500 D6045
Teor de biodiesel (8)	% volume	(9)				15568	EN 14078
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	50	-	-	-	D2622 D5453 D7039 D7212 (10) D7220 (10)
		-	-	500	1800	14533	D2622 D4294 D5453
Massa específica a 20°C	kg/m³	820 a 850 (11)		820 a 865	820 a 880	7148 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0				7974 14598 -	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40°C	mm²/s	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0			10441	D445
Destilação							
10% vol., recuperados	°C	180,0 (mín.)	Anotar			9619	D86
50% vol., recuperados		245,0 a 295,0	245,0 a 310,0				
85% vol., recuperados, máx.		-	-	360,0	370,0		
90% vol., recuperados		-	360,0 (máx.)	Anotar	Anotar		
95% vol., recuperados, máx		370,0	-				
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(12)				14747	D6371
Número de cetano, mín. ou Número de	-	48	46	42 (13)		- -	D613 D6890

cetano derivado (NCD), mín.						-	D7170
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25				14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010				9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx	-	1				14359	D130
Água (14)	mg/kg	200 (máx.)	Anotar	-	-		D6304 EN ISO 12937
Contaminação total (14)	mg/kg	24 (máx.)	Anotar	-	-	-	EN 12662
Água e sedimentos, máx. (15)	% volume	0,05				-	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (16)	% massa	11 (máx.)	Anotar	-	-	-	D5186 D6591 (17) EN 12916 (17)
Estabilidade à oxidação (16)	mg/100mL	2,5 (máx.)	Anotar	-	-	-	D2274 (18) D5304
Índice de neutralização	mg KOH/g	Anotar		-	-	14248	D974
Lubricidade, máx.	µm	(19)				-	D 6079 ISO 12156
Condutividade elétrica, mín. (20)	pS/m	25		-	-	-	D2624 D4308

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para o óleo diesel obtido de processos diversos de refino de petróleo e centrais de matérias-primas petroquímicas ou nos termos a que se refere o § 1º do art. 1º desta Resolução.

(2) A partir de 1º de janeiro de 2013, os óleos diesel A S50 e B S50 deixarão de ser comercializados e serão substituídos integralmente pelos óleos diesel A S10 e B S10, respectivamente.

(3) A partir de 1º de janeiro de 2014, os óleos diesel A S1800 e B S1800 deixarão de ser comercializados como óleos diesel de uso rodoviário.

(4) Coloração entre o incolor e o amarelado, podendo o tipo B apresentar-se ligeiramente alterado para as tonalidades marrom e alaranjada.

(5) Conforme disposto no art. 11, da presente Resolução, deverão ser observados os seguintes limites:

a) até 30 de junho de 2012, os indicados na nota (4) para o óleo diesel S500 e "vermelho" para o óleo diesel S1800;

b) a partir de 1º de julho de 2012, "vermelho" para o óleo diesel S500 e, de amarelo a alaranjado, podendo o tipo B apresentar-se ligeiramente alterado para a tonalidade marrom, para o óleo diesel S1800.

(6) O corante vermelho deve ser adicionado de forma tal que seu teor na mistura seja de 20 mg/L.

(7) Limite requerido antes da adição do corante.

(8) Aplicável apenas para o óleo diesel B.

(9) No percentual estabelecido pela legislação vigente. Será admitida variação de $\pm 0,5$ % volume.

(10) Aplicáveis apenas para óleo diesel A.

(11) Será admitida a faixa de 820 a 853 kg/m³ para o óleo diesel B.

(12) Limites conforme Tabela II.

(13) Alternativamente, fica permitida a determinação do índice de cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D4737), para os óleos diesel A S500 e A S1800, quando o produto não contiver aditivo melhorador de cetano, com limite mínimo de 45. No caso de não-conformidade, o ensaio de número de cetano deverá ser realizado. O produtor e o importador deverão informar no Certificado da Qualidade a presença de aditivo melhorador de cetano, nos casos em que tal aditivo for utilizado. Ressalta-se que o índice de cetano não traduz a qualidade de ignição do óleo diesel contendo biodiesel e/ou aditivo melhorador de cetano.

(14) Aplicável na produção e na importação.

(15) Aplicável na importação, antes da liberação do produto para comercialização.

(16) Os resultados da estabilidade à oxidação e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos poderão ser encaminhados ao distribuidor até 48 h após a comercialização do produto de modo a garantir o fluxo adequado do abastecimento.

(17) O método EN 12916 é aplicável ao óleo diesel B contendo até 5% de biodiesel. Os métodos ASTM D5186 e D6591 não se aplicam ao óleo diesel B.

(18) O método ASTM D2274 se aplica apenas ao óleo diesel A.

(19) Poderá ser determinada pelos métodos ISO 12156 ou ASTM D6079, sendo aplicáveis os limites de 460 µm e 520 µm, respectivamente. A medição da lubrificidade poderá ser realizada após a adição do biodiesel, no teor estabelecido na legislação vigente.

(20) Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor e distribuidor.

ANEXO C: RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.05.2012 – Especificação do Biodiesel (B100)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (8) 15771 - -	6584 (8) - -	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	% massa	0,25	15344 15908	6584 (8) -	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8)	6584 (8)	EN 14105 (8)

			15344 15908		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(7) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.