Revista Multidisciplinar do Nordeste Mineiro, v.09,2024

ISSN 2178-6925

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

# OPTIMIZATION AND VALIDATION OF THE QUALITY OF BIODIESEL PRODUCED FROM JARMOPINION OIL

**Rafaela Fernanda Batista Ferreira**
Graduada em Licenciatura em Ciências Química Biologia, UFAM-ICET
Mestre em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos
E-mail: ferreirarafaelafernandabatista@gmail.com

**Mateus Feitosa Santos**
Farmacêutico- Universidade Federal do Amazonas
Grupo de Pesquisa em Produtos Naturais
Laboratório de fitoquímica e Semissíntese FITOPHAR-UFAM-FCF
Grupo de Pesquisa em Eletrocatálise e Química Bioinorgânica-UFRJ
**E-mail:** mateusfeitosa035@gmail.com

**Eldon Carlos dos Santos Colares**
Farmacêutico- Instituto Esperança de Ensino Superior
Responsável Técnico Drogaria Bom Preço
Grupo de Pesquisa em Eletrocatálise e Química Bioinorgânica-UFRJ
**E-mail:** eldon.colares@hotmail.com

**Valdomiro Lacerda Martins**
Químico Universidade Federal da Paraíba
Mestrado em Química- Universidade Federal da Paraíba
Doutorado em Química-Universidade Federal de Pernambuco
**E-mail:** valdomiro@gmail.com

## RESUMO

A busca pela inserção do biodiesel na matriz energética tem sido um dos objetivos de vários países e blocos comerciais. No Brasil, inúmeros estudos têm sido feitos com diferentes oleaginosas para produção de biodiesel. No Amazonas, uma das oleaginosas com potencial para produção de biodiesel é o pinhão manso. O pinhão manso, *Jatropha Curcas L.*, é uma espécie nativa da América tropical, resistente a pragas e doenças, sendo adaptável às condições do meio (edafoclimáticas) muito variáveis. Nesse contexto, dada às características favoráveis e a disponibilidade natural de pinhão manso na região do Amazonas, sobretudo em propriedades próximas a Itacoatiara, foi proposto nesse trabalho estudos para otimização e validação da qualidade do biodiesel produzido a partir desta matéria prima. Os estudos para otimização do rendimento e da qualidade do biodiesel foram feitos utilizando planejamento fatorial. A melhor combinação de fatores que apresentou maior rendimento e índice de acidez dentro das especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) foi 50%/50% MeOH/EtOH, 1,0 % KOH e 1 h de reação, com rendimento de 92,48 % e índice de acidez de 0,4 mg KOH/g.

**Palavras-Chave:** Biodiesel, Pinhão Manso, Otimização.

ISSN 2178-6925

## ABSTRACT

The search for the inclusion of biodiesel in the energy matrix has been one of the objectives of several countries and trade blocs. In Brazil, numerous studies have been conducted with different oilseeds for biodiesel production. In the Amazon, one of the oil seeds with potential for biodiesel production is the jatropha. The jatropha, Jatropha Curcas L., is a species native to tropical America, resistant to pests and diseases, and adaptable to highly variable environmental conditions (soil and climate). In this context, given the favorable characteristics and natural availability of jatropha in the Amazon region, especially on properties near Itacoatiara, this study proposed studies to optimize and validate the quality of biodiesel produced from this raw material. The studies to optimize the yield and quality of biodiesel were conducted using factorial design. The best combination of factors that presented the highest yield and acidity index within the ANP (National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels) specifications was 50%/50% MeOH/EtOH, 1.0% KOH and 1 h of reaction, with a yield of 92.48% and an acidity index of 0.4 mg KOH/g.

**Keywords:** Biodiesel, Jatropha curcas L., Optimization.

## 1. INTRODUÇÃO

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

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

No Brasil, inúmeros estudos têm sido feitos com diferentes oleaginosas para produção de biodiesel dentre estas destaca-se a *Jatropha curcas* L., o pinhão manso é uma espécie rústica, sendo adaptável a condições edafoclimáticas muito variáveis. Desenvolve-se bem tanto em regiões tropicais secas como nas zonas equatoriais úmidas, assim como em terrenos áridos e pedregosos, podendo suportar longos períodos de seca (ARIF e AHMED, 2009; ARRUDA et al., 2004; PRAMANIK et al., 2003).

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

ISSN 2178-6925

pinhão manso que podem ser estocadas por até dois anos, sem que haja essas alterações.

Segundo Ackon e Ertel., (2005), o óleo de pinhão manso reduz as emissões de $CO_2$, não emite gases de efeito estufa e contém enxofre em valores inexpressivos, sendo, portanto, uma alternativa que atende aos fatores ambientais. Além disso, Arruda *et al*. (2004) citaram pesquisas onde o óleo de pinhão apresentou bom rendimento em motores a diesel, quando utilizado cru, contudo, seu consumo é maior, devido à diferença do poder calorífico com relação ao diesel, o que também é descrito por Augustus *et al*. (2002), para quem este óleo deve ser usado como fonte energética intermediária. Saturnino *et al*. (2006) também constataram em análises no CETEC-MG, que o óleo de pinhão manso tem 83,9% do poder calorífico do óleo diesel e com substituição do diesel pelo óleo de pinhão manso, o consumo poderá ser 16,1% maior.

A substituição do diesel pelo óleo cru vegetal, por outro lado, pode trazer alguns problemas aos motores, o que pode ser resolvido através de mudanças no motor ou pelo o processo de transesterificação do óleo, que consiste numa reação química entre o óleo vegetal com um álcool anidro (metílico ou etílico) na presença de um catalisador (ENCINAR *et al*., 2002). Dessa reação também se extrai glicerina, produto com diversas aplicações na indústria química (MINISTÉRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2006). Além do glicerol, a cadeia produtiva do biodiesel proveniente de óleo vegetal refinado gera uma série de outros coprodutos (torta, farelo, etc.) que podem se constituir em outras fontes de renda para os produtores (SANT'ANNA., 2003).

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

Nesse contexto, dada às características favoráveis e a disponibilidade natural de pinhão manso na região do Amazonas, sobretudo em propriedades próximas a Itacoatiara, foram propostos neste trabalho estudos específicos afim de otimizarem fatores para o controle da produção de biodiesel obtido do óleo de pinhão manso, além de avaliar alguns parâmetros de qualidade do biodiesel produzido.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 COLETA DOS FRUTOS DE PINHÃO MANSO

Os frutos de pinhão manso foram coletados no plantio localizado na rodovia AM-010, no quilômetro N° 3 sentido ITA-MAO, no município de Itacoatiara quando os frutos se encontravam no estágio de maturação.

ISSN 2178-6925

## 2.2 PREPARAÇÃO DAS SEMENTES PARA A EXTRAÇÃO DO ÓLEO

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa do Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (UFAM). Os frutos de pinhão manso foram debulhados e postos na estufa a 100°C por um período de 12 horas. Após a secagem, as sementes foram descascadas com o auxílio do almofariz e pistilo com o objetivo de separar o tegumento do albúmen que é onde o óleo se concentra. Afim de aumentar a superfície de contato com o solvente, foi utilizado um multiprocessador para triturar as amêndoas do pinhão manso.

## 2.3 OBTENÇÃO E TRATAMENTO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO

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

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

## 2.4 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O óleo degomado foi submetido ao processo de transesterificação, que consiste na reação de uma gordura ou óleo com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol. Inicialmente foram avaliadas as variáveis de controle para obtenção do biodiesel (quantidade álcool e catalisador e tempo de reação) foram testadas separadamente, agora elas foram avaliadas concomitantemente em um ensaio fatorial. Para tal, foram utilizados dois tipos de álcool (somente metanol, somente etanol e as misturas 30% metanol e 70% etanol, 50% metanol e 50% etanol), duas quantidades de hidróxido de potássio (1% e 1,5%) como catalisador e dois tempos de reação (uma e duas horas). Posteriormente, foi utilizado o agrupamento Scott-Knott para testar as médias dos tratamentos supracitados e análise de variância para as variáveis: rendimento e acidez.

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

ISSN 2178-6925

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

## 2.5 ANÁLISES DO ÓLEO E DO BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

### 2.5.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez do óleo bruto de pinhão manso extraído por solvente e o biodiesel foi realizado de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, na qual, cerca de 2 g do óleo foram diluídos em 25 mL de uma solução diluente contendo éter de petróleo e álcool etílico absoluto na proporção 2:1. A solução lipídica foi titulada com KOH a 0,1M, utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína 1% como indicador. Através do volume gasto de hidróxido de potássio na neutralização da amostra, o índice de acidez (IA) foi calculado pela equação 1:

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

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

### 2.5.2 Índice de saponificação

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

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

onde $Vb$ é o volume de HCL (mL) gasto para titular a solução do branco; $Va$ é o volume de HCL gasto para titular a amostra (mL); $C_t$ é a concentração de HCl da

ISSN 2178-6925

solução preparada e *f* é o fator de correção da concentração de HCl; $m_a$ é a massa da amostra em gramas e 56,1 é a massa molar do KOH.

### 2.5.3 Índice de iodo pelo método de Wijs

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

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

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

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

### 2.5.4 Determinação de metais

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

O método recomendado pelo ANP para determinação de sódio e potássio em biodiesel são as normas europeias EN 14108 e EN 14109, respectivamente. Essas Normas utilizam a Espectrometria de Absorção Atômica para determinar os referidos metais. Entretanto, nesse trabalho foi utilizada a Fotometria de Chama pela

ISSN 2178-6925

disponibilidade desse equipamento no Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia e no Grupo de Pesquisa parceiro. Devido à viscosidade do biodiesel e a forma como esses metais estão ligados aos constituintes orgânicos desse combustível, o biodiesel analisado foi submetido a uma transformação por microemusão para tornar o ambiente em que os metais se encontram nas amostras similar ao dos analitos nas soluções padrão utilizadas para construir a curva analítica. A microemusão foi obtida pela reação da mistura de 5 mL do biodiesel com 1,5 mL de água por álcool butílico normal (1-Butanol).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de extração do óleo por solvente observou-se um rendimento médio de 60,8% (**Quadro 1**). Basha e colaboradores (2009) em seu estudo obtiveram um rendimento médio de 57,1 % de óleo, sendo o mínimo de 45,4 % e máximo de 64,5 %, referentes a 72 acessos de pinhão manso. Dessa forma, os resultados encontrados corroboram com os dados da literatura.

**Quadro 1.** Rendimento do óleo de pinhão manso

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

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

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

Em relação ao processo de pré-tratamento do óleo, foram eliminados os fosfatídeos (substâncias ricas em fósforo) através da degomagem, melhorando a qualidade da matéria prima. De acordo Erickson., (1995), a presença dessas substâncias pode interferir nas etapas posteriores de processamento e/ou a

ISSN 2178-6925

qualidade do biodiesel produzido, uma vez que o padrão internacional para a quantidade de fósforo no combustível é muito exigente devido a identificações recentes de “incrustações de fosfatos nas paredes internas dos catalisadores empregados para o controle das emissões do diesel” (RAMOS., 2006).

Nesta perspectiva, procurou-se produzir o biodiesel etílico a partir do óleo degomado de pinhão manso usando duas quantidades de catalisador (1% e 1,5% de KOH) e dois tempos de reação (uma e duas horas) e não foi possível separar as fases, ponto este também observado por Kuked et al., (2002) constataram a dificuldade de separar as fases na reação de transesterificação do óleo de soja degomado com rota etílica.

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

Diante desses resultados, procurou-se produzir o biodiesel a partir do óleo degomado de pinhão manso utilizando misturas etanol/metanol. Este foi produzido através de uma análise de fatores. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as variáveis de controle na obtenção do biodiesel.

**Tabela 1**. Resumo da análise de variância para a variável índice de acidez (mg KOH/g) e rendimento de biodiesel (%).

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

*(P<0,05)

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

ISSN 2178-6925

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

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

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

O teste de Scott-Knott demonstrou que apenas a combinação (-, -, +) diferiu significativamente (P<0,05) das demais para a variável rendimento de biodiesel. Enquanto que para a variável índice de acidez apenas a combinação (-, -, -) diferiu das demais (**Tabela 2**).

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

Observou-se também que o rendimento em massa do biodiesel puro diminui com o aumento da proporção de etanol na mistura (**Tabela 2**). Isso pode ser explicado pela perda de biodiesel no processo de lavagem, devido a menor taxa de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Como a maioria dos trabalhos descritos na literatura utiliza o metanol na reação de transesterificação, realizou-se a produção do biodiesel metílico de pinhão manso, a fim de verificar a viabilidade da produção do mesmo utilizando a mistura etanol/metanol. Os resultados revelaram que o biodiesel metílico (**Tabela 3**) apresentou valores semelhantes ao encontrado na combinação (+, -, -), **Tabela 3**.

**Tabela 3**. Planejamento Fatorial $2^2$ utilizado para obtenção do biodiesel metílico, bem como os rendimentos e os índices de acidez. Catalisador (- = 1% e + = 1,5%) e Tempo (- = 1 h e + = 2 h).

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

ISSN 2178-6925

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

Silva (2010) ao avaliar parâmetros para a produção de ésteres etílicos, como tempo de reação, velocidade de agitação, temperatura e catalisador observou que essas variáveis podem influenciar diretamente não somente no rendimento, mas nas características físico-químicas como um todo do biodiesel formado. Os resultados obtidos para as propriedades físico-químicas do biodiesel etílico-metílico de pinhão manso estão apresentados na **Tabela 4**.

**Tabela 4**. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico-metílico (50%/50% MeOH/EtOH, 1 % KOH e 1 h de reação) de pinhão manso.

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

A acidez do biodiesel produzido está de acordo com os limites estabelecidos pela ANP (**Tabela 4)**. Valores semelhantes foram reportados por Freire et al. (2007), Tiwari et al. (2007), El Diwani et al. (2009) e Lu et al. (2009) para o biodiesel de pinhão manso. O índice de saponificação, para o biodiesel de pinhão-manso mostra que o mesmo possui alto teor de material saponificável, apresentando saponificação semelhante ao do óleo bruto (182 mg KOH/g), **Tabela 4**.

O valor do índice de iodo observado, **Tabela 4**, está de acordo com Achten et al. (2008), que reportaram valores variando de 93 a 103 g $I_2$/100g. De acordo com PEREIRA (2007), quanto maior o índice de iodo, maior será o número de insaturações e, com isso, o biodiesel tenderá a instabilidade oxidativa.

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

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

indicam que o biodiesel atende as exigências da ANP que é de 5 mg/kg para os dois metais juntos.

## 4. CONSIREDAÇÕES FINAIS

O método de degomagem mostrou-se satisfatório para tratamento do óleo de pinhão manso a ser utilizado no preparo do biodiesel. Além disso, o tratamento (50%/50% MeOH/EtOH), 1 % de KOH e 1 h de reação), apresentou resultados satisfatórios para a produção de biodiesel. Nessas condições obteve-se um rendimento de biodiesel puro igual a 92,48 % e apresentou características físico-químicas compatíveis com a Resolução 42 da Agência Nacional de Petróleo (ANP).

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEAM (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas) pelo apoio financeiro por meio do seguinte edital: 003/2020 – PAINTER (processo nº 062.00877/2020).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

ANP Resolução n°2 de 12.01.2011

ANP Resolução n°4 de 02.02.2010

ANP Resolução n°42 de 24.11.2004

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

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

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

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

BASHA, S. D., FRANCIS, G., MAKKAR, H.P.S., BECKER, K., SUJATHA, M. A comparative study of biochemical traits and molecular markers for assessment of genetic relationships between Jatropha curcas L. germplasm from different countries E **Plant Science**, n. 176, p. 812-823, 2009.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v. 99, Issue 6, p. 1716-1721, 2008.

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

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

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

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

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

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

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

FREIRE, L. M. S.; BEZERRA, L. E.; DANTAS, M. B.; ROSENHAIM, R.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Estudo Termo-Oxidativo e Caracterização Físico-Química do Biodiesel de Pinhão Manso. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.

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

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

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

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

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

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

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

ISSN 2178-6925

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

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

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

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

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v 84, p 335–340, 2005.

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

RAMOS, Luiz. **A qualidade da matéria-prima para produção de biodiesel:** Parte 2**,** 2006.

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

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

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

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

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