

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS  
SEMENTES DE MAMONA E AMENDOIM**

**VICTOR HUGO SANTOS DE ASSIS**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA**

**CAMPINA GRANDE-PB**

**JUNHO DE 2014**

# **OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS SEMENTES DE MAMONA E AMENDOIM**

**VICTOR HUGO SANTOS DE ASSIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba/Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Energias Renováveis e Biocombustíveis.

**Orientador: Prof. Dr. José Germano Vêras Neto**

**CAMPINA GRANDE- PB**

**JUNHO DE 2014**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

A848o Assis, Victor Hugo Santos de.  
Otimização da síntese de biodiesel a partir do óleo das sementes de mamona e amendoim [manuscrito] / Victor Hugo Santos De Assis. - 2014.  
51 p. : il. color.

Digitado.  
Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Estadual da Paraíba, Pró-Reitoria de Pós-Graduação, 2014.  
"Orientação: José Germano Vêras Neto, Departamento de Química".

1. Produção de biodiesel. 2. Planejamento experimental Brereton. 3. Mamona. 4. Amendoim. I. Título.

21. ed. CDD 662.669

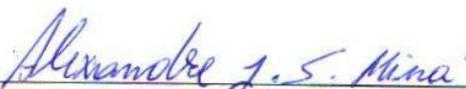
**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DAS  
SEMENTES DE MAMONA E AMENDOIM**

**VICTOR HUGO SANTOS DE ASSIS**

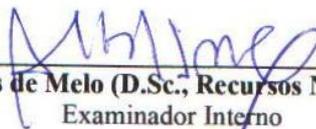
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba/Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Energias Renováveis e Biocombustíveis.

**Aprovada em 16 de junho de 2014**

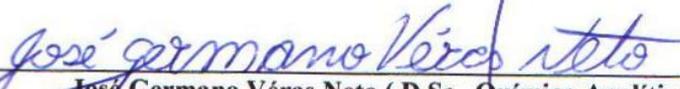
**Banca Examinadora:**



**Alexandre José Soares Miná (D.Sc., Engenharia Civil) - UFPB**  
Examinador Externo



**Alberto Soares de Melo (D.Sc., Recursos Naturais) - UEPB**  
Examinador Interno



**José Germano Vêras Neto (D.Sc., Química Analítica) - UEPB**

Orientador

A meus pais e a minha noiva,  
por sempre estarem ao meu  
lado, e por terem me apoiado  
e me confortado.  
Dedico.

## AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente a Deus, senhor de todas as coisas, pela saúde, pelo discernimento para realizar este mestrado.

Aos meus pais, Lucia de Fátima e Roberto Araujo, e irmãos Felipe, Grauben, Eric e Thiago, pela ajuda dada e seus esforços nas maiores necessidade, agradecido.

A minha noiva Jordane Rodrigues por me apoiar e confortar nos momentos mais difíceis enfrentados durante essa fase acadêmica.

Ao Prof. Germano Vêras e Prof. Paulo Henrique pela paciência, pelo apoio, pela orientação, pela compreensão e pela confiança depositada, você realmente sabe o que é ser um verdadeiro orientador.

A todos os amigos (as) do Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ), Alan, Ana Paula, Bruno, Clediano, David, Gean, Ingredy, Jessica, Jessika Pequeno, Marcelo, Martina, Thalita, Thomas, Valber, pelo convívio vivenciado durante o período de mestrado e pelas ajudas.

A todos os amigos (as) do Laboratório de Desenvolvimento e Ensaaios em Medicamentos (LABDEM), Davi, Deysiane, Elaine, Felipe Hugo, Fernando, Jofilly, Monik, Paulo, Ravelly, Thiago, Técnica de laboratório Airla e, principalmente, a Prof. Dr. Ana Cláudia Medeiros pelas ajudas nos momentos necessários.

Aos companheiros (as) de curso Alexandre, Állisson, Angélica, Ewerton, Jéssica, Kátia, Iuri, Thalita, Vandeir pela amizade construída.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da UEPB/EMBRAPA pelo incentivo, compreensão e ajuda.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da UEPB/EMBRAPA pela oportunidade.

Ao coordenador Prof. Dr. Alberto Soares de Melo e secretário Danilo Cavalcante do Programa Pós-Graduação em Ciências Agrárias da UEPB/EMBRAPA e a CAPES pela bolsa de estudo.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Biodiesel.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Transesterificação.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Fontes alternativas de óleos e gorduras para produção de biodiesel.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4 Mamona.....</b>	<b>7</b>
2.4.1 História.....	7
2.4.2 Óleo e torta.....	8
<b>2.5 Amendoim.....</b>	<b>9</b>
2.5.1 História.....	10
2.5.2 Óleo e torta.....	11
<b>2.6 Misturas de óleos para produção de biodiesel.....</b>	<b>12</b>
<b>2.7 Otimização das condições reacionais para obtenção de biodiesel.....</b>	<b>13</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Matéria prima.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Caracterização físico-química dos óleos de mamona e amendoim.....</b>	<b>16</b>
3.2.1 Índice de saponificação.....	16
3.2.2 Densidade.....	17
3.2.3 Índice de acidez.....	17
3.2.4 Viscosidade cinemática.....	17
<b>3.3 Planejamento experimental Brereton.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4 Síntese do biodiesel.....</b>	<b>20</b>
3.4.1 Rota reacional.....	20

3.4.2 Processo de purificação do biodiesel produzido.....	21
3.4.3 Cálculo do rendimento mássico.....	23
<b>3.5 Análise Estatística.....</b>	<b>24</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Análise físico-química do óleo da semente de mamona e amendoim.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Análise físico-química do biodiesel de mamona e amendoim.....</b>	<b>26</b>
4.2.1 Densidade.....	28
4.2.2 Índice de saponificação.....	29
4.2.3 Rendimento.....	32
4.2.4 Índice de acidez.....	33
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>

## RESUMO

ASSIS, VICTOR HUGO SANTOS. Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão; maio, 2014; **Otimização da síntese de biodiesel a partir dos óleos das sementes de mamona e amendoim**. Prof. Dr. José Germano Vêras Neto.

Focar no estudo das características do biodiesel tem demonstrado ser uma ferramenta adequada para encontrar um ponto ótimo em sua produção. Neste sentido, a quantidade certa de reagentes utilizados e o tempo requerido com o mínimo desperdício possível são etapas fundamentais no processo de produção do biodiesel. Esses fatores são importantes para as indústrias, que buscam quantidade e qualidade com o auxílio de análises e ferramentas que permitam avaliar as melhores condições para obtenção do biodiesel. Assim, objetivou-se com este trabalho otimizar as condições reacionais do processo de obtenção do biodiesel metílico a partir da mistura de óleo de sementes de mamona BRS Energia e amendoim BR1, utilizando um planejamento experimental proposto por Brereton. As variáveis independentes selecionadas foram temperatura, catalisador, razão óleo/álcool, tempo da reação e proporção de óleo de amendoim/mamona. Para a primeira etapa da pesquisa foi utilizado um planejamento com 4 variáveis ( $N = 4$ ) e 5 fatores ( $k=5$ ), totalizando 16 resultados, com a finalidade de selecionar as variáveis que influenciam significativamente o processo de otimização da mistura mamona/amendoim na produção de biodiesel. As variáveis dependentes foram rendimento mássico, índice de saponificação, densidade e índice de acidez. Com os resultados obtidos, verificou-se que todas as variáveis foram significativas pelo teste  $t$  de Student ( $p<0,05$ ), exceto o rendimento mássico no efeito da temperatura..

Palavras-chave: biodiesel, planejamento experimental Brereton, Otimização.

## ABSTRACT

ASSIS, VICTOR HUGO SANTOS. Universidad State ad Paraíba / Embrapa Cotton; May, 2014; **Optimization of the biodiesel synthesis from both peanut and castor bean seed oils.** Prof. Dr. José Germano Véras Neto.

Focus on the study of the characteristics of biodiesel has proven to be an adequate tool for finding an optimal point in its production. In this sense, the right amount of reagents and the time required with the minimum possible waste are critical steps in the biodiesel production. These factors are important for industries seeking quantity and quality, employing analysis and tools to assess the best conditions for obtaining biodiesel. Thus, the aim of this work was to optimize the reaction conditions to obtain the methyl biodiesel from the mixture of both castor bean BRS Energia and peanuts BR1 seedoils, using an experimental design proposed by Brereton. The independent variables were temperature, catalyst, oil/alcohol ratio, reaction time and proportion of peanut/castor oil. For the first stage of this research, an experimental design with 4 variables ( $N = 4$ ) and 5 factors ( $k = 5$ ) was performed, totaling 16 results, in order to select the variables that significantly influence the optimization process of blend castor/peanut in the biodiesel production. The dependent variables were mass yield, saponification number, density and acid number. With the obtained results, it was found that all the variables were significant by using Student's  $t$  test ( $p < 0.05$ ), except the mass yield in the temperature effect.

Keywords: biodiesel, Brereton experimental design, optimization

## 1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global é um fenômeno natural, que ocorre em ciclos e que contribui para distinção das eras geológicas. Entretanto, o aumento significativo da temperatura da Terra nos últimos anos apresenta-se como invulgar. Alguns cientistas imputam esse processo acelerado a: liberação de imensas massas de gases que podem promover o efeito estufa, emitidos antropogenicamente na atmosfera por indústrias e automóveis, por exemplo; diminuição da camada de ozônio que protege a Terra da incidência excessiva de raios solares na região do ultravioleta, como no caso dos hidrofluorcarbonetos (CFC's); e diminuição de áreas verdes do planeta por desmatamentos e queimadas, que poderiam absorver parte das substâncias emitidas por atividades humanas (HOECKMAN et al., 2012).

Dentre os gases mais significativos na formação do efeito estufa se destaca o dióxido de carbono, que é produzido basicamente pela queima de combustíveis fósseis. Assim, como forma de diminuir os efeitos deletérios dos derivados de petróleo, do carvão mineral e do xisto betuminoso, que também são não-renováveis (PIMENTA et al., 2011), diversos países têm proposto estudos para exploração de novas fontes energéticas que permitam fornecer quantidades suficientes para o aumento das demandas mundiais de combustíveis (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Ao mesmo tempo, discussões a respeito das questões ambientais têm colocado a humanidade frente à necessidade de optar por fontes renováveis de energia e por esse motivo novas áreas de interesse e oportunidades para pesquisas e desenvolvimento na academia e na indústria estão surgindo com o intuito de suprir essas necessidades.

Uma opção que vem sendo apontada é a utilização de energia proveniente da biomassa que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambientais, social e econômica (BRAGA et al., 2008). As biomassas para produção de energia são provenientes de vegetais lenhosos e não lenhosos, de resíduos orgânicos e biofluidos

(Figura 1). Como o Brasil domina a tecnologia cadeia produtiva de biodiesel, esse biocombustível é uma das prioridades do Governo Federal em termos de geração de energia, haja vista o potencial energético e a capacidade de produtividade de plantas oleaginosas por agricultores familiares. Um combustível dessa natureza permite um bom equilíbrio entre os desenvolvimentos agrícola, econômico e ambiental (MEHER et al., 2006).

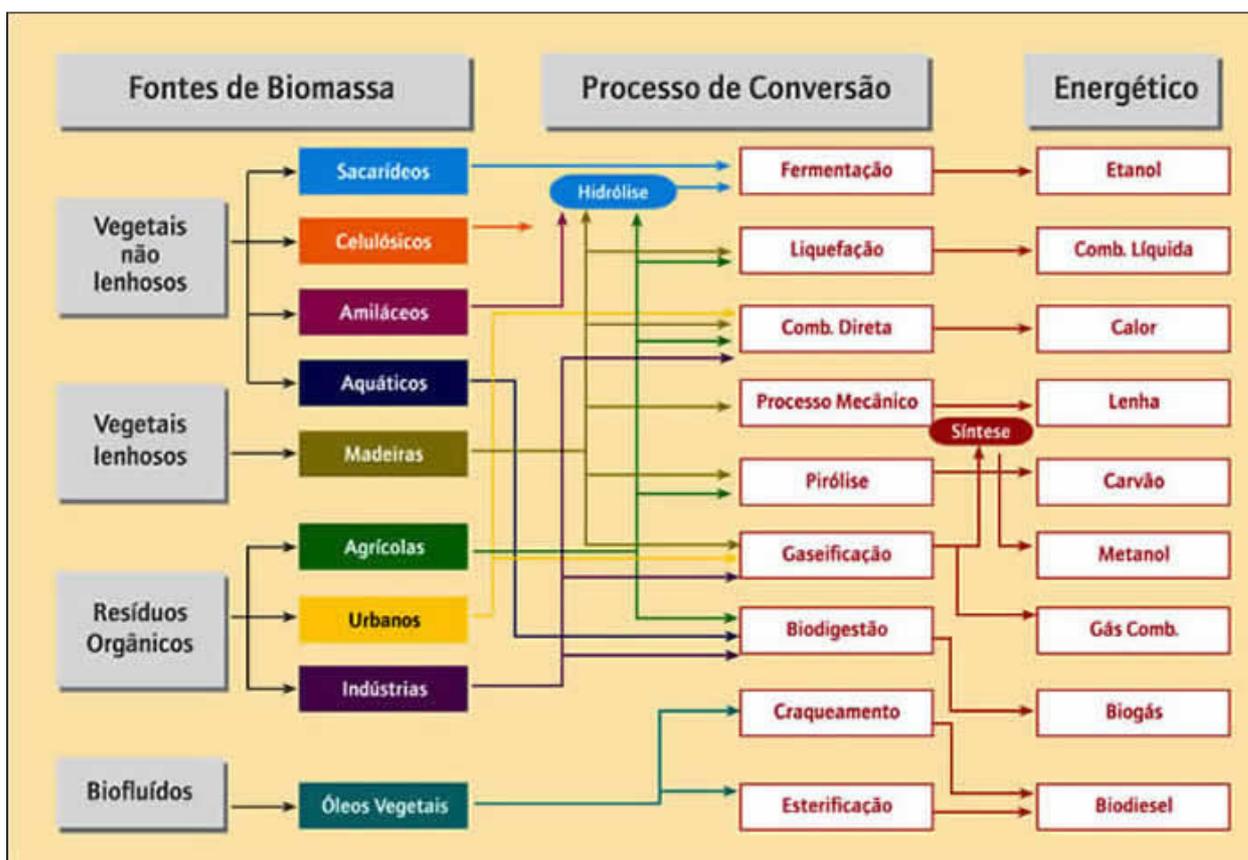


Figura 1 - Fonte: Balanço Energético Nacional - BEN. Brasília: MME, 1982.

<[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5\\_3.htm](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5_3.htm)> extraído em 09 de abril de 2014.

A definição de biodiesel é dada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, considerando a Medida Provisória No. 214, de 13 de setembro de 2004, como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de petróleo.

A Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials - ASTM*), define, quimicamente, biodiesel como sendo ésteres alquílicos de

ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais derivada de lipídio agrícola renovável, como óleos vegetais ou gordura animal (ZHANG et al., 2003). "

Entretanto, há uma diversidade de desafios tecnológicos na consolidação do biodiesel como fonte de combustível permanente. O Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 (MAPA, 2006) apontou desafios a serem vencidos no período: aprimorar as atuais rotas de produção de biodiesel, com valorização do etanol como insumo, e desenvolvimento de novas rotas; desenvolver e aprimorar rotas tecnológicas de produção de biodiesel; melhorar a eficiência dos processos de produção de biodiesel, dentre outros.

No Brasil diversas fontes alternativas podem ser utilizadas para a extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel, dentre elas: mamona, dendê, babaçu, girassol, coco, algodão, amendoim, canola, maracujá, abacate, oiticica, linhaça, tomate e nabo forrageiro. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros. (HOLANDA, 2003)

Além de óleos vegetais e gorduras animais, outros materiais como óleos e gorduras residuais, provenientes de processos doméstico, comercial e industrial (como frituras de alimentos) podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Porém, mudanças no processo de reação devem ser necessárias devido à presença de água e de ácidos graxos livres. (KNOTHE et al., 2006).

Apesar da diversidade de fontes alternativas para a produção de biodiesel, uma quantidade considerável não apresenta as condições técnicas ideais, tais como índice de acidez elevado, viscosidade acima dos limites máximos permitidos, custo do óleo maior para usos distintos da produção de biodiesel, problemas inerentes ao óleo de semente de mamona. As características favoráveis para a produção de biodiesel do óleo de semente de mamona são o ganho energético de  $15.983,44 \text{ MJ ha}^{-1}$ , equivalente a aproximadamente 415 litros de óleo diesel (CHECHETTO et al., 2010), além do alto rendimento de óleo em sua semente, podendo ser comparado até com as sementes de amendoim, ambas com quase 50 % em massa.

Para contornar os inconvenientes do uso do óleo da semente de mamona, é possível avaliar a mistura desse com outros óleos, como o da semente de amendoim, que é considerado uma das mais importantes leguminosas, junto com o feijão e a soja. Esta proeminência do amendoim não é só como alimento proteico e energético de reconhecida qualidade, mas também como uma dos principais fontes de óleo, com amplas possibilidades de aproveitamento na indústria, inclusive como substituto para óleo diesel.

Em outra vertente, é importante salientar que o melhoramento das características do biodiesel demonstra ser uma ferramenta de uso necessário para encontrar um ponto ótimo em sua produção, como por exemplo, a quantidade certa de reagentes utilizados e o tempo necessário para a produção do biodiesel com o mínimo desperdício possível. Esses fatores são importantes para as indústrias que buscam quantidade e qualidade excelente com o auxílio de análises, em que essas ferramentas podem contribuir para avaliação das melhores condições para obtenção do biodiesel.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi otimizar as condições reacionais do processo de obtenção de biodiesel por rota metílica a partir da mistura dos óleos de sementes de mamona e de amendoim.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Biodiesel

Biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, ácidos graxos, proveniente de óleos vegetais, de gordura animal, de algas e de óleos e gorduras residuais, dentre outras. A definição legal de biodiesel no Brasil é dada pela Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, norma que introduz este combustível na matriz energética brasileira. O artigo 4 dessa lei altera o inciso XXV do artigo 6 da Lei n. 9.478, de 6 de agosto de 1997, que dispõe sobre a política energética nacional:

"biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil". (BRASIL, 2005).

Diversas rotas para produção do biodiesel podem ser utilizadas, tais como craqueamento, micro emulsificação, pirólise e esterificação (SINHA et al., 2008; SHARMA e SINGH, 2008; SCHWAB et al., 1987; DEMIRBA, 2002; RAMADHAS et al., 2004). Entretanto, a transesterificação é mais utilizada em plantas industriais, por uma série de características positivas, tais como ser conduzida em condições normais, principalmente em temperatura e pressão, a obtenção de alto rendimento e grau de pureza elevado do produto (YAN et al., 2009; NOUREDDINI e ZHU, 1997).

### 2.2 Transesterificação

A transesterificação, ou alcoólise, é um processo de obtenção de ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, por meio da reação de um álcool de cadeia curta, como metanol, etanol ou butanol, com o óleo ou gordura. Entretanto, como o processo é lento e

apresenta baixo rendimento, é adicionado um catalisador, ácido ou básico são os mais comuns. O que ocorre na reação é a transformação de um éster, óleo ou gordura, em outro, biodiesel, através da troca dos grupos alcóxidos, ocorrendo à quebra da molécula de triacilgliceróis em outros ésteres menores.

A reação ocorre em três etapas consecutivas, com obtenção de um éster em cada etapa, com a quebra sequencial dos triacilgliceróis em diacilgliceróis, estes em monoacilgliceróis e, finalmente, em éster, sendo o glicerol obtido como subproduto.

A transesterificação pode ser utilizada para produção de biodiesel em uma grande quantidade de fontes de óleos vegetais, gorduras animais, de resíduos e algas. Na literatura são citados mais de 350 fontes distintas de matérias prima para produção de biodiesel (HOECKMAN et al., 2012; SHAHID e JAMAL, 2011; SINGH e SINGH, 2010; ONG et al., 2011; BASHA et al., 2009), sendo que a produção é usualmente escolhida de acordo com a disponibilidade regional ou nacional (ONG et al., 2011). As fontes mais comuns em países selecionados são: soja, nos Estados Unidos e Argentina, colza na Alemanha, como de resto em toda a Europa, dendê na Malásia e mamona na Índia (SHARMA et al., 2008). No Brasil, com dados de janeiro de 2014 (ANP, 2014), a produção foi de 70,9% para soja, 24,8% de gordura bovina e 2,5% de algodão.

### **2.3 Fontes alternativas de óleos e gorduras para produção de biodiesel**

Apesar das fontes de óleos citados na seção 2.2 terem produção suficiente para atender as demandas nacionais por biodiesel atualmente, há um perspectiva de crescimento em seu uso e isto afetará a produção de óleos para alimentação humana, como o proveniente da soja, e será necessário um aumento significativo de plantação para obter óleos não comestíveis, como o caso de mamona. Assim sendo, diversas fontes alternativas estão sendo pesquisadas, dentre as quais: mamona, dendê, babaçu, girassol, coco, algodão, amendoim, canola, maracujá, abacate, oiticica, linhaça, tomate e nabo forrageiro. Entre as gorduras animais, destacam-se o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros. (HOLANDA, 2003)

Hoeckman et al. (2012) citam como potenciais fontes de óleo para produção de biodiesel camelina, canola, coco, milho, pinhão manso, cártamo e girassol. Ong et al. (2011) citam mostarda, pinhão manso, algodão e tamanu (*Calophyllum inophyllum*). Na esteira deste raciocínio, duas fontes alternativas são extremamente promissoras para obtenção de óleo para biodiesel no Brasil: a semente da mamona, por política governamental de incentivo da produção desta oleaginosa, e a semente do amendoim, que

possuem óleos de excelente qualidade e que têm importante participação em sua produção de agricultores familiares.

## 2.4 Mamona

A mamoneira, cientificamente denominada *Ricinus communis L.*, conhecida popularmente como carrapateira, é planta da família Euphorbiáceas. A mamoneira é uma oleaginosa (planta que possui como utilidade primária a extração de óleo). É uma planta espontânea e fértil, difundida em praticamente todo o território brasileiro, tendo já ocupado posição de destaque no agronegócio brasileiro, com potencial para soerguer e contribuir para o desenvolvimento agrícola sustentável do País. (BRAGA et al., 2008). De acordo com Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013) em março de 2013 a produção brasileira de mamona chegou a 26.584 toneladas e o Nordeste foi responsável por 94,3% desta produção.

O óleo da mamona é matéria prima para fabricação de muitos produtos elaborados como plásticos, fibras sintéticas, esmaltes, resinas e lubrificantes. Na área médica, com a existência dos biopolímeros, tem-se uma revolução na produção de órgãos artificiais do corpo humano usando esse óleo.

Ao extrair o óleo da mamona a partir das sementes, obtém-se a torta que é o bagaço da semente que pode ser utilizado como fertilizante capaz de restaurar terras esgotadas. As folhas da mamoneira servem como alimento para o bicho da seda e, misturadas a folhagens, aumentam a produção de leite das vacas. A haste possui celulose própria para a fabricação de papel e fornece matéria prima para produção de tecidos rústicos. Apesar de imprópria para consumo, esse vegetal tem uma série de vantagens podendo ser considerado um "petróleo verde".

### 2.4.1 história

A mamona chegou ao Brasil através dos portugueses com a finalidade de utilizar seu óleo para iluminação e lubrificação de eixos de carroça. A origem, entretanto, não é certa, mas relatos apontam que seu cultivo já era praticado há pelo menos 4.000 anos na Ásia e na África. Escritos na Grécia antiga mencionam o emprego da mamona para iluminação e na produção de unguentos.

No Brasil, o clima tropical contribuiu para o alastramento da mamona, a ponto de ser encontrada em quase todo o território brasileiro. Entre as décadas de 60 até o final da década de 80 o Brasil era o maior produtor de mamona, nos tempos atuais se tornou o

terceiro, perdendo para a China e Índia, que são responsáveis por aproximadamente 90% da produção mundial. No Brasil, o maior produtor é o estado da Bahia, com cerca de 85% da produção brasileira (ADITAL, 2009).

#### 2.4.2 óleo e torta

Obtém-se óleo de mamona, com composição indicada na Tabela 1, a partir da semente da planta, que possui características químicas incomuns quando comparadas a outros óleos vegetais, associada basicamente a presença do ácido ricinoleico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco frequente nos óleos vegetais e que no óleo de mamona está presente na faixa de 84% a 91 % da sua composição.

Tabela 1 - - Massa molar média do óleo da semente de mamona.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Referência (%)</b>	<b>Massa molar (g/mo)</b>
<b>Ricinoleico</b>	80,5	298,46
<b>Oleico</b>	3,0	282,31
<b>Linoleico</b>	4,2	280,47
<b>Palmítico</b>	1,0	256,42
<b>Estearico</b>	1,0	284,47
<b>9,10-Di-hidróxi-esteárico</b>	0,7	316,48
<b>Eicosanóico</b>	0,3	312,53
<b>Linolênico</b>	0,3	278,43

**Fonte:** adaptada de COSTA et al. 2004.

Por meio da ricinoquímica muito produtos elaborados podem ser obtidos em diversos setores como o médico, farmacêutico, cosmético e aeronáutico. Entre as aplicações mais promissoras do óleo de mamona estão às próteses de poliuretano e o biodiesel (CANGEMI et al., 2010).

Desde 1984, o Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) da USP de São Carlos, dentre outros grupos, desenvolve pesquisas com polímeros poliuretanos derivados de óleo de mamona. Esse material tem se mostrado totalmente compatível com organismos vivos, não apresentando qualquer tipo de rejeição e despertando enorme interesse para aplicação em cirurgia ortopédica (IGNÁCIO et al.,

1997). Dessa forma, o polímero é biocompatível, ou seja, o organismo humano não o enxerga como corpo estranho, devido à estrutura molecular do óleo de mamona (ECOVIAGEM, 2003).

Em termos do uso do óleo de mamona para produção de biodiesel, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) tem sido articulado pelo Governo Federal e escolheu a mamona como uma matéria prima prioritária para a produção de biodiesel devido principalmente ao apelo social que possui, incrementando a geração de emprego e renda em regiões pouco favorecidas do país, como o semiárido nordestino. Mas um problema que vem sendo enfrentado pelo PNPB é a alta no preço do litro de óleo de mamona, com o avanço da indústria ricinoquímica, visto que o valor estimado em 2004 estava entre R\$ 0,25 a R\$0,30 e nos dias atuais o valor chega a cerca de R\$ 1,00. Isso está fazendo com que grande parte da produção de mamona seja comercializada para a indústria ricinoquímica e não para a produção de biodiesel.

Por outro lado, a torta de mamona apresenta aproximadamente 1,2 toneladas para cada tonelada de óleo extraída, valor que pode variar, dependendo da semente utilizada e do cultivo (COSTA et al., 2004). Por ser tóxica a mamona não pode entrar na cadeia alimentar, mas passando por um processo de desintoxicação, a torta da mamona pode ser utilizada como complemento em rações animais devido ao seu elevado valor protéico, já que possui 42,5% de proteína bruta. Entretanto, o processo de desintoxicação é relativamente caro e por esse motivo o Brasil vem utilizando a torta mais como um adubo orgânico, sem nenhum tipo de tratamento.

Além da possível uso em ração animal, a torta de mamona é uma excelente fonte de nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio, sendo capaz de restaurar terras esgotadas. A adição de torta de mamona ao solo, com dosagens variando de acordo com a cultura e o tipo de solo e da riqueza ou não de nutrientes, além de suprir as necessidades nutricionais das plantas, aumenta o pH do solo, eleva o conteúdo de carbono e promove a melhoria geral na parte física do solo (LEAR, 1959).

## **2.5 Amendoim**

O amendoim, cientificamente denominado *Arachis hypogaea* L., é planta da família Fabaceae. O amendoim tem grande importância econômica, principalmente na indústria alimentícia, por ser muito nutritiva, com teor de proteína de 33 % em média, bem como teor de óleo na faixa de 48 % (MELO FILHO e SANTOS, 2010). Pode ser consumido cru, torrado, assado, ou em forma de paçoca, bolos, tortas, doces, sorvetes, pastas, na forma de

farinha (MELO FILHO e SANTOS, 2010), dentre outras. Também é largamente utilizado como recheio ou componente de chocolates e bombons.

Óleo de amendoim é frequentemente utilizado na culinária porque tem um sabor suave e queima a uma temperatura relativamente elevada. O amendoim também é usado para a alimentação de aves de jardim. Os amendoins têm uma variedade de usos finais industriais, como em tintas, vernizes, óleos lubrificantes, roupas de couro, mobiliário e inseticida.

No segmento de biodiesel, o óleo do amendoim puro foi um dos primeiros a ser utilizado em motor de combustão interna entre 1896 e 1901, propostos pelo próprio Rudolph Diesel. Porém o alto custo de produção não estimula as empresas a produzir biodiesel, já que o que se paga pelo combustível é menos do que pelo óleo puro, com alto valor agregado. Um dos caminhos para tornar o amendoim a principal fonte de biodiesel no Brasil é investir no melhoramento genético, por exemplo, (GODOY et al., 2003).

### *2.5.1 história*

O amendoim é uma oleaginosa originada da América, sendo utilizada como planta domesticada pelas civilizações indígenas sul-americanas há 3.800 anos. Até a época pré-colombiana o amendoim só era cultivado na América do Sul, América Central e México, sendo levado posteriormente para a África e Ásia, graças aos colonizadores portugueses e espanhóis.

No Brasil, a produção de amendoim teve grande importância até o início dos anos 70, ocupando papel de destaque no suprimento interno de óleo vegetal e na exportação de subprodutos. Nesta época a produção de amendoim estava quase que exclusivamente concentrada nos estados de São Paulo e Paraná, que participavam com 90% da produção nacional. Suas principais finalidades eram para alimentação de animais, através do farelo e do óleo vegetal para o consumo direto, mas com a expansão da sojicultura alterou a produção e consumo do amendoim no Brasil.

Além de a política agrícola brasileira diminuir os recursos investidos na cultura do amendoim, outros aspectos favoreceram seu declínio, como crescentes custos de produção, baixo rendimento por área, susceptibilidade às variações climáticas e intensas variações nos preços durante a comercialização. Pequenos e médios produtores continuaram a produzir amendoim devido ao baixo nível tecnológico exigido (FREITAS et al., 2005).

O estado de São Paulo continua sendo um grande produtor de amendoim no Brasil atualmente, pois pesquisas agrônomicas garantem que a rotação da cultura da cana-de-

açúcar, que possui grande produção no estado de São Paulo, com o amendoim é uma prática benéfica e que reduz os custos de produção agrícola.

### 2.5.2 óleo e torta

O amendoim possui diversos aspectos nutricionais, pois é rico em óleo, proteína, vitaminas E, B e complexos minerais. A farinha desengordurada pode ser utilizada na fabricação de subprodutos alimentares, constituindo um alimento muito rico nutricionalmente. O teor de óleo no amendoim varia conforme a cultivar, tendo valor médio de 44% (MORETTO e FETT, 1998). O óleo do amendoim pode ser extraído por prensagem mecânica ou por solventes orgânicos.

Tabela 2 - massa molar média do óleo da semente de amendoim.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Referência (%)</b>	<b>Massa molar (g/mo)</b>
<b>Palmítico</b>	8-14	256,42
<b>Oléico</b>	35-69	282,31
<b>Linoléico</b>	12-43	280,47
<b>Estearico</b>	1-4,5	284,48
<b>Araquídico</b>	1-2	304,46
<b>Eicosenoico</b>	0,7-1,7	312,53
<b>Beénico</b>	1,5-4,5	340,58
<b>Lignocérico</b>	0,5-2,5	368,63

Fonte: adaptada de CODEX alimentarius CODEX standard for named vegetable OICS (CODEX stan 210-1999).

Na alimentação humana o óleo de amendoim, com composição indicada na Tabela 2, traz uma série de vantagens em relação a outros óleos, pois é rico em diversas vitaminas e ajuda na diminuição do LDL (colesterol de baixa densidade, denominado de colesterol “ruim”) e previne a formação de coágulos nas artérias, evitando doenças cardíacas. O consumo de óleo de amendoim também atua na prevenção de doenças neurológicas, estimulando o sistema imunológico e o sistema nervoso. O óleo de amendoim é rico em vitamina E, nutriente antioxidante que fortalece as células e, assim, atua contra o envelhecimento precoce. Além disso, o óleo possui ômega 6, um renovador celular (HARUMI, 2010).

A torta de amendoim contém entre 2 e 7% de óleo, 45 a 55% de proteína e 4 a 10% de fibra, dependendo do método de extração utilizado, da cultivar e do local de cultivo. A extração por prensagem mecânica origina uma torta mais rica em óleo, destinada à alimentação animal. Caso o teor de óleo seja menor que 2% e a extração tenham ocorrido em condições higiênicas, pode-se fazer farinha para consumo humano. Outro uso comum é como fertilizante (WEISS, 1983).

Apesar dos óleos de mamona e de amendoim terem uma grande quantidade de usos, a aplicação como fonte para produção de biodiesel apresenta-se como destacada. Neste sentido, poucos trabalhos focam na possibilidade de misturas de óleos para resolver inconvenientes que os mesmos tenham como viscosidade elevada para o caso do biodiesel produzido com óleo de semente de mamona por exemplo. Abaixo serão descritos alguns poucos trabalhos publicados com misturas de óleos para produção de biodiesel.

## **2.6 Misturas de óleos para produção de biodiesel**

Meneghetti et al. (2007) propuseram sintetizar biodiesel a partir das misturas mamona com soja e com algodão por metanólise. O rendimento e as propriedades físico-químicas viscosidade cinemática e densidade foram determinadas para avaliar a qualidade do biodiesel produzido. Neste trabalho foi avaliado que a mistura entre óleos de mamona com soja ou com algodão não alteraram significativamente o rendimento da reação e que, portanto, é possível a mistura de óleos para produzir biodiesel.

Macêdo et al (2009) produziram biodieseis a partir de misturas de óleos de mamona e de babaçu em diferentes proporções mássicas. Neste estudo verificou-se a viabilidade de adicionar 30 % de óleo de mamona ao óleo de babaçu, com viscosidade dentro dos padrões de qualidade para biodiesel.

Albuquerque et al (2009) fizeram um estudo prospectivo de produção de biodiesel a partir de óleos de mamona, soja, algodão e canola e de suas misturas binárias e analisando as propriedades físico-químicas viscosidade, densidade e índice de iodo. A faixa de concentração das misturas binárias variou de 20 a 80 % v/v. Os inconvenientes determinados nas amostras de biodiesel de apenas um óleo foram o índice de iodo para óleo de soja e viscosidade e densidade para o óleo de mamona fora dos limites da norma européia para o controle de qualidade de biodiesel, DIN – 14214. O biodiesel proveniente de misturas de óleo de mamona acima de 60 % com algodão ou canola tiveram suas propriedades físico-químicas fora dos limites estabelecidos. O mesmo inconveniente ocorreu para misturas de óleo de mamona acima de 80 % com óleo de soja. As demais

misturas estiveram com as propriedades físico-químicas dentro dos padrões da norma européia.

Barbosa et al (2010) produziram biodiesel de misturas de óleo de mamona com soja por etanolise e hidróxido de potássio como catalisador. Neste trabalho, o rendimento da mistura aumentou com a diminuição da proporção entre óleo de mamona e óleo de soja, chegando a uma proporção de 25 % em que o biodiesel foi mais facilmente purificado.

Oliveira (2012) defendeu uma dissertação de mestrado sobre produção de biodiesel etílico em escala piloto a partir de blendas de óleo bruto de mamona e de óleo refinado de farelo de arroz, utilizando catalisador homogêneo básico. Neste estudo verificou-se a viabilidade de adicionar 30 % de óleo de mamona ao óleo de arroz, sem prejuízo da qualidade do biodiesel produzido.

Moura (2012) produziu biodiesel metílico da mistura mamona e soja nas proporções 30 e 70 %, utilizando duas etapas, a primeira de transesterificação e uma segunda etapa de esterificação. As condições reacionais foram de 1 % de hidróxido de sódio como catalisador, tempo de reação de 90 minutos para a transesterificação.

Rahman et al. (2014) estudaram a performance de óleo diesel com biodiesel proveniente dos óleos de semente de pinhão manso e de dendê. Foi constatado que as emissões de HC e CO foram diminuídas, mas NOx foi aumentada em relação ao diesel puro.

Apesar da possibilidade de misturas entre dois óleos para produzir biodiesel, uma maior quantidade de estudos é necessária inclusive com uso de técnicas de otimização de experimentos para obter resultados com confiança estatística e para obter as condições esperadas com o menor número de experimentos. Na seção seguinte estão apresentados alguns trabalhos que apresentam como objetivo otimizar a produção de biodiesel.

## **2.7 Otimização das condições reacionais para obtenção de biodiesel**

Ramakrishnan e Jash (2014) estudaram as condições reacionais para otimização do rendimento e viscosidade cinemática de biodiesel proveniente de óleos vegetais usados em nimki, fritura indiana com, farinha refinada. As condições experimentais utilizadas para montagem do planejamento experimental foram: temperatura de 40 e 60 °C; concentração de catalisador entre 0,5 e 1,5 %; razão molar álcool/óleo de 3:1 e 12:1 e tempo reacional de 1 e 3 horas. Entretanto, as variáveis foram otimizadas individualmente, otimização univariada, sem uso de um planejamento fatorial ou assemelhado. As condições ótimas para o rendimento foram obtidas na temperatura de 40 °C e concentração de catalisador de

1 %, com rendimento médio de 92 % aproximadamente. Em termos do tempo ótimo de reação e a massa molar não foi possível escolher a melhor condição. Resultados não foram claros em termos da viscosidade cinemática.

Dias et al (2014) estudaram as condições reacionais ótimas para síntese de biodiesel por etanólise de óleo de girassol, de óleos residuais e métodos para purificação do biodiesel com água. Foi feito inicialmente um estudo preliminar, em 14 experimentos, variando temperatura de reação (30 – 80 °C), tempo reacional (0,5 – 4,0 h), razão molar álcool: óleo (2:1 – 12:1) e quantidade de catalisador (0,3 – 2 %). As condições ótimas, temperatura de reação (30 – 50 °C) e razão molar álcool: óleo (6:1 – 12:1), em uma hora de tempo reacional e 1 % de catalisador, foi utilizado nos óleos virgens e residuais. Para avaliar a qualidade do biodiesel foi seguida a norma europeia, EN 14214. O biodiesel de óleo da semente de girassol teve rendimentos variando de 75,2 a 97,7 %. As condições ideais selecionadas foram para ambos os óleos, virgem e residual, 45 °C de temperatura e 6:1 de (razão molar álcool: óleo).

Ong et al. (2014) estudaram o óleo de *Calophyllum inophyllum* como potencial matéria prima para produção de biodiesel. A condição ótima foi obtida com razão álcool: óleo de 9:1 com 1 % de catalisador, a 50 °C e 2 horas de tempo reacional. Após a obtenção do biodiesel de *C. inophyllum*, misturas biodiesel/diesel foram testadas na performance de motor e características de emissão de gases. A mistura foi considerada satisfatória, indicando que *Calophyllum inophyllum* é uma fonte de óleo para produção de biodiesel dentro das condições estabelecidas por normas americanas e europeias.

Fadhil e Ali (2013) produziram biodiesel de óleo de peixe de *Silurus triostegus* Heckelei rota metflica. Foram estudadas as seguintes variáveis: catalisador, tipo (hidróxido de sódio e de potássio) e percentagem (0,25 e 1,0%); razão molar álcool: óleo (3:1, 6:1, 9:1 e 12:1); temperatura reacional (32 45 e 60 °C); tempo (30, 60, 90 e 120 min.), e multiplicidade de etapas (um ou duas etapas de transesterificação) no rendimento de biodiesel. A condição ótima encontrada, 96 % de rendimento, foi com hidróxido de potássio como catalisador a 0,5 %, razão molar de 6:1, 32 °C de temperatura e tempo reacional de 60 minutos.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Matéria prima

As sementes de mamona e amendoim utilizadas para a obtenção de seus respectivos óleos foram adquiridas em um Consórcio Mamona/Amendoim no Campus IV da UEPB, localizado no município de Catolé do Rocha, PB.



Figura 2 - Prensa hidráulica de 15 toneladas (Fonte: Própria).

Os óleos de mamona e amendoim foram obtidos no Laboratório de Química Analítica e Quimiometria (LQAQ), Campus I da UEPB, em Campina Grande-PB, através de uma prensagem a frio, utilizando-se uma prensa hidráulica (Figura 2). Em seguida, para a purificação dos óleos foi realizada a degomagem para o óleo de mamona, que consiste na retirada de fosfatídeos, proteínas e outras substâncias coloidais. Neste processo, adiciona-se água deionizada ao óleo bruto, que sofre leve aquecimento (aproximadamente 70 °C) por um tempo de 30 min. A mistura obtida é centrifugada para a separação da fase aquosa e a purificação do óleo. Já para o óleo de amendoim houve a centrifugação para que todo resíduo sólido contido fosse retirado.

### 3.2 Caracterização físico-química dos óleos de mamona e amendoim

As análises de caracterização físico-química dos óleos de mamona e amendoim e, em seguida, dos biodieseis preparados a partir de suas misturas, foram realizadas no LQAQ-UEPB.

#### 3.2.1 Índice de saponificação

Para a determinação do índice de saponificação foi empregado o método título métrico, que emprega fenolftaleína como indicador e ácido clorídrico a 0,5 mol L<sup>-1</sup> como titulante, conforme descrito na metodologia de Albuquerque (2006).

Nesta determinação pesou-se inicialmente 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e, em seguida, adicionou-se 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 4 % m v<sup>-1</sup>. Colocou-se a mistura em refluxo por 30 minutos com aquecimento a 70 °C. Logo após adicionaram-se 4 gotas de fenolftaleína 1 % m v<sup>-1</sup> e titulou-se a quente com ácido clorídrico a 0,5 mol L<sup>-1</sup> até o ponto final.

O índice de saponificação é dado pela Equação 1:

$$IS = \frac{V \times C \times 56}{P} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde IS é o índice de saponificação, dado em mg de KOH por grama de biodiesel; V é o volume gasto, em mL, na titulação; C é a concentração do ácido clorídrico; e P é a massa da amostra, em gramas.

### 3.2.2 Densidade

A densidade foi determinada utilizando-se um densímetro digital Mettler Toledo, Densito 30PX, medida em  $\text{kgm}^{-3}$ , conforme descrito na metodologia de Albuquerque (2006).

### 3.2.3 Índice de acidez

Para determinar o índice de acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de uma solução éter/álcool (2:1), previamente neutralizada com hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, foram adicionadas à mistura duas gotas de fenolftaleína 1 %  $\text{m v}^{-1}$  e titulou-se com hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até o ponto final, conforme descrito na metodologia da Albuquerque (2006).

O índice de acidez foi determinado por meio da Equação 2:

$$IA = \frac{V \times C \times 5,61}{P} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde IA é o Índice de acidez, dado em mg de KOH por grama de biodiesel; C é a concentração de hidróxido de sódio, em  $\text{mol L}^{-1}$ ; e P a Massa da amostra, em gramas.

### 3.2.4 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada utilizando viscosímetro de Ostwald-Fenske para líquidos transparentes, N° 200, em banho termostático (Figura 3). Esta determinação baseia-se no tempo de escoamento de uma quantidade de amostra a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para determinar a viscosidade adicionou-se 20 mL da amostra de biodiesel no orifício de entrada do Viscosímetro de Ostwald-Fenske e aqueceu-se em banho-maria. Após atingir o equilíbrio térmico em  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min. cronometrou-se o tempo de escoamento da amostra. O frasco receptor foi colocado em posição tal que o filete da amostra que sai do tubo atingiu a parte do menisco superior, Figura 4, sendo acionado o cronômetro. Quando o biodiesel se desloca do menisco superior e atinge o inferior, o cronômetro é acionado.

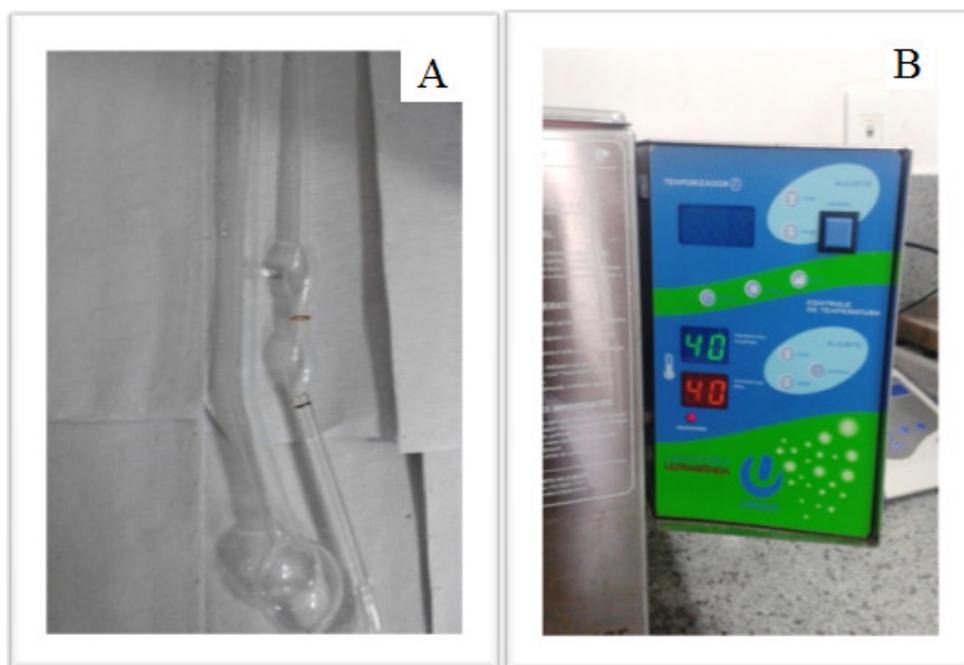


Figura 3 - Imagem do (a) viscosímetro de Ostwald-Fenske e (b) banho termostatizado. (Fonte: Própria).

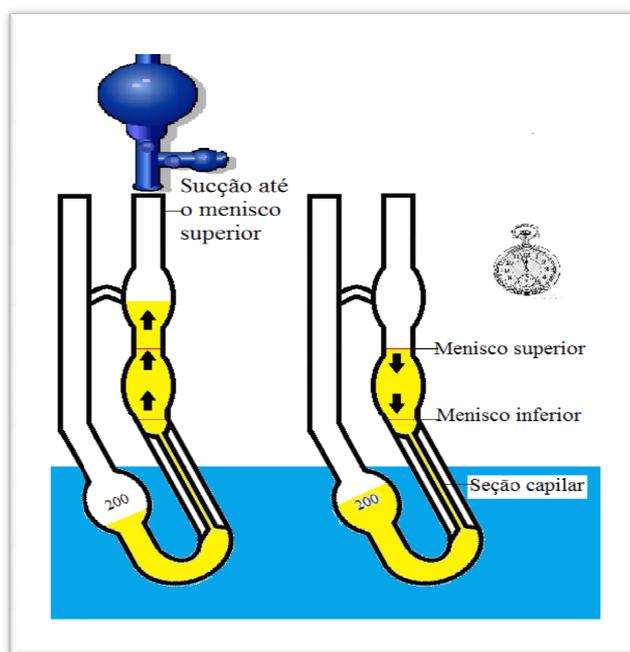


Figura 4 - Desenho esquemático do escoamento do biodiesel pelo viscosímetro de Ostwald-Fenske em banho termostatizado. (Fonte: Própria).

Para calcular a viscosidade absoluta foi utilizada a equação 3:

(Equação 3)

Onde  $\eta_1$  é a viscosidade específica do biodiesel a 40 °C, dado em  $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ ; F é a constante do viscosímetro (200); e t é o tempo de refluxo, em segundos.

### 3.3 Planejamento experimental Brereton

O planejamento experimental Brereton composto de quatro níveis e cinco fatores, totalizando 16 ensaios, foi utilizado com a finalidade de apresentar as condições reacionais ótimas que influenciam significativamente o processo de otimização da transesterificação dos óleos de mamona e de amendoim para produção de biodiesel. A matriz experimental serviu para direcionar a aplicação do experimento tendo como variáveis independentes selecionadas: temperatura, catalisador, razão óleo/álcool, tempo da reação e proporção de óleo de amendoim/mamona, Tabela 3.

Tabela 3–Níveis estudados para as variáveis experimentais no planejamento Brereton proposto.

Fatores	Variáveis			
	-2	-1	1	2
Temperatura (°C)	40	50	60	70
Catalisador (%)	1,0	2,0	3,0	4,0
Razão óleo/álcool	1:4	1:6	1:8	1:10
Tempo da reação (min)	60	80	100	120
Proporção amendoim/mamona	30/70	40/60	50/50	60/40

Em seguida, os experimentos foram conduzidos conforme a matriz de planejamento, Tabela 4, tendo como variável dependente o rendimento mássico do biodiesel de mamona e amendoim. Os níveis codificados também são mostrados, entre parênteses, na Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz proposta para planejamento experimental Brereton.

	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão óleo/álcool	Tempo da reação (min)	Proporção Amendoim/Mamona (%)
1	40 (-2)	1 (-2)	1:4 (-2)	60 (-2)	30/70 (-2)
2	40 (-2)	2 (-1)	1:6 (-1)	120 (+2)	40/60 (-1)
3	50 (-1)	2 (-1)	1:10 (+2)	80 (-1)	30/70 (-2)
4	50 (-1)	4 (+2)	1:6 (-1)	60 (-2)	50/50 (+1)
5	70 (+2)	2 (-1)	1:4 (-2)	100 (+1)	50/50 (+1)
6	50 (-1)	1 (-2)	1:8 (+1)	100 (+1)	40/60 (-1)
7	40 (-2)	3 (+1)	1:8 (+1)	80 (-1)	50/50 (+1)
8	60 (+1)	3 (+1)	1:4 (-2)	100 (+1)	30/70 (-2)
9	60 (+1)	2 (-1)	1:8 (+1)	60 (-2)	60/40 (+2)
10	50 (-1)	3 (+1)	1:4 (-2)	120 (+2)	60/40 (+2)
11	60 (+1)	1 (-2)	1:10 (+2)	120 (+2)	50/50 (+1)
12	40 (-2)	4 (+2)	1:10 (+2)	100 (+1)	60/40 (+2)
13	70 (+2)	4 (+2)	1:8 (+1)	120 (+2)	30/70 (-2)
14	70 (+2)	3 (+1)	1:10 (+2)	60 (-2)	40/60 (-1)
15	60 (+1)	4 (+2)	1:4 (-2)	80 (-1)	40/60 (-1)
16	70 (+2)	1 (-2)	1:6 (-1)	80 (-1)	60/40 (+2)

### 3.4 Síntese do biodiesel

#### 3.4.1 Rota reacional

A síntese do biodiesel foi realizada em um sistema de refluxo conjugado a um balão de duas vias e acoplado a um sistema de aquecimento e rotação controlado (Figura 5).



Figura 5 - Imagem do sistema de refluxo para síntese de biodiesel (Fonte: Própria).

Na obtenção do biodiesel por transesterificação de triglicerídeos o processo se baseia na reação do óleo vegetal com um álcool, em presença de catalisador. Para isso foram adotados os seguintes passos: inicialmente foi pesado hidróxido de potássio, em uma balança analítica e, paralelamente, em um balão de duas vias foi adicionado o álcool metílico absoluto para a formação do metóxido. Posteriormente, foi adicionado o óleo em temperatura controlada até o fim do tempo reacional, conforme o planejamento experimental (Tabela 4).

#### *3.4.2 Processo de purificação do biodiesel produzido*

Após o tempo reacional, a mistura foi transferida para um funil de decantação, Figura 6, onde foi conduzida a separação do glicerol do biodiesel após 24 horas de tempo de decantação. Em seguida, foi processada a lavagem do biodiesel com água destilada,

para a retirada do glicerol e de resíduos de álcool e catalisador. O processo de purificação é encerrado quando pH 7,00 é alcançado e, além disso, não é perceptível a presença de glicerol.



Figura 6 - Imagem do biodiesel em sistema de purificação (Fonte: Própria).

Posteriormente, o biodiesel foi condicionado em um béquer e submetido ao processo de tratamento térmico, em estufa de circulação de ar forçada, mantida a 100°C durante 180 minutos para a remoção de água residual nas amostras que não foram descartadas no processo de lavagem(Figura 7).



Figura 7 - Imagem do biodiesel em estufa para tratamento térmico (Fonte: Própria).

Em seguida o biodiesel foi acondicionado em um dessecador durante 60 minutos até alcançar o equilíbrio térmico com o meio ambiente, Figura 8. Por fim, foi mensurada a massa do óleo transesterificado em balança analítica e amostra foi envasada e rotulada( Figura 8).

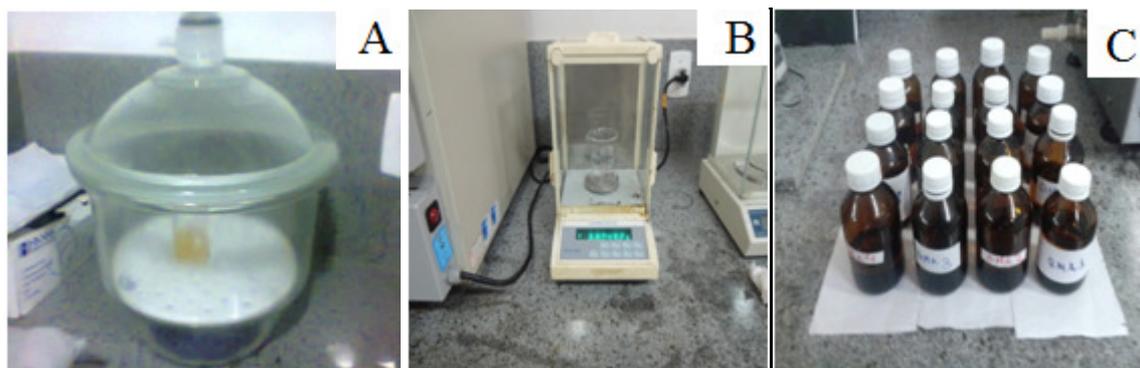


Figura 8 - Imagem do biodiesel em dessecador (A), balança analítica(B) e envasada e rotulada(C) (Fonte: Própria).

#### 3.4.3 Cálculo do rendimento mássico

O rendimento mássico (R) é dado pela Equação 4:

$$R = \frac{MPFT}{(OMA)} \times 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

Onde MPFT é a massa, em gramas, do produto final transesterificado e OMA é a massa da mistura dos óleos de mamona e de amendoim.

### **3.5 Análise estatística**

Os resultados obtidos foram analisados pela análise de regressão ( $p < 0,05$ ) e os modelos de regressão ajustados os coeficientes de regressão pelo teste t (Student), utilizando-se o programa *STATISTICA 9.0*.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise físico-química do óleo da semente de mamona e amendoim

Foi realizada a caracterização físico-química dos óleos de sementes de mamona e amendoim para os parâmetros índice de acidez, índice de saponificação e densidade (Tabela 5).

Tabela 5 – Análise físico-química do óleo da semente.

Parâmetros	Óleo de Mamona	Óleo de amendoim	Referência
<b>Índice de acidez</b> (mg KOH/g)	0,154	0,393	< 0,3 g ácido oleico/100g
<b>Índice saponificação</b> (mg KOH/g)	32,780	76,869	177-187
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,9151	0,9197	0,915-0,923

Segundo Albuquerque (2006), a reação de transesterificação é influenciada diretamente pela qualidade da matéria prima, sendo o ideal utilizar óleos com acidez inferior a 0,2 gKOH/ 100 g de óleo, pois para percentuais acima desse valor referido ocorrerá a formação de produtos indesejáveis, os quais influenciam diretamente na qualidade final do produto. Segundo Silva e Targino (2013), uma taxa elevada de acidez pode comprometer a vida útil do motor, já que apresenta ação corrosiva. A corrosão de tanques de armazenamento e elementos de transferência, o envelhecimento prematuro do combustível, das peças de óleo e do motor são todos relacionados à acidez.

Em termos de densidade, Silva e Targino (2013) explicam que o óleo apresenta um nível mais elevado do que o biodiesel, uma vez que ocorre um aumento do tamanho das

cadeias carbônicas do éster na transesterificação, diminuindo a densidade. Segundo Verduzco (2011), o aumento na densidade de biodiesel pode afetar o funcionamento do sistema de injeção do automóvel.

Quanto maior for a taxa do índice de saponificação maior será a quantidade de formação de sabão, características que ao longo do tempo podem danificar a vida útil do motor dos automóveis.

#### **4.2. Análise físico-química do biodiesel de mamona e amendoim**

. O modelo experimental adotado na pesquisa foi executado com a finalidade de selecionar as variáveis que influenciam de forma mais significativa o processo de otimização do biodiesel de mamona/amendoim. a matriz experimental evidencia os valores das análises físico-químicas para as variáveis densidade, ( $\text{kg m}^{-3}$ ) e índice de saponificação(mg de hidróxido de potássio consumido por grama de óleo) (Tabela 6).

Tabela 6 - Matriz de planejamento e variáveis em estudo

Biodiesel	Variáveis															Densidade kg m <sup>-3</sup>	Índice de Saponificação (mgKOHg <sup>-1</sup> )		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	1	2	Media
<b>1</b>	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	0,9030	32,04	37,57	34,81
<b>2</b>	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	0,9034	41,07	39,05	40,06
<b>3</b>	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	0,9081	37,64	36,21	36,93
<b>4</b>	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	0,8974	35,46	36,17	35,81
<b>5</b>	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	0,8978	39,03	37,58	38,30
<b>6</b>	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	0,9325	34,19	36,94	35,57
<b>7</b>	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	0,8977	37,08	37,80	37,44
<b>8</b>	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	0,9086	37,68	39,02	38,35
<b>9</b>	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	0,8937	37,65	34,19	35,92
<b>10</b>	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	0,8923	37,71	40,35	39,03
<b>11</b>	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	0,9104	38,34	37,63	37,98
<b>12</b>	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	0,8921	38,45	38,48	38,47
<b>13</b>	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	0,9068	34,91	34,86	34,89
<b>14</b>	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	0,9023	34,94	36,24	35,59
<b>15</b>	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	0,9024	35,69	37,01	36,35
<b>16</b>	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	0,9239	34,84	36,91	35,88

#### 4.2.1 Densidade

É possível verificar que as densidade obtidosdo biodiesel (Tabela 6) tiveram valores mais baixos em relação aos óleos. Os biodieseis 4, 5, 7, 9, 10 e 12 apresentaram densidade dentro da legislação vigente para biodiesel segundo a ANP, com valores de 0,850–0,900 g cm<sup>-3</sup>. Os demais biodieseis encontram-se um pouco acima do limite legal, 0,9021–0,9325 g cm<sup>-3</sup>, resultados similares aos obtidos por Amaral (2007).

Tabela 7 – Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para a Densidade.

Fatores	Efeitos	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	Valor de $t_{\text{calculado}}$	Valor de $t_{\text{tabelado}}$
<b>Media</b>	0,118	0,0295	0,0000001443	817740,8177	2,262
<b>Efeitos principais</b>					
<b>X1 (Temperatura)</b>	0,003004	0,00075094	0,000000067	44832,2388	2,262
<b>X2 (Catalisador)</b>	-0,0096	-0,0024	0,000000067	-143283,5821	2,262
<b>X3(Razão óleo/álcool)</b>	-0,00026	-0,000065134	0,000000067	-3888,5970	2,262
<b>X4(Tempo da reação)</b>	-0,010411	-0,0026027	0,000000067	-155385,0746	2,262
<b>X5(Proporção Amendoim/Mamona)</b>	-0,0104	-0,0026	0,000000067	-155223,8806	2,262

Os coeficientes de regressão das medidas de densidade obtidas pelas variáveis de entrada são apresentados na Tabela 7. É possível observar que todas as variáveis de entrada são estatisticamente significativas a 95 % de confiança, utilizando teste t-Student. Também é possível verificar que para se atingir condições ideais da densidade, valor mais próximo possível do centro da faixa definida pelas normas nacionais, 0,875 g cm<sup>-3</sup>, deve-se utilizar temperaturas mais baixas, na faixa de 40 a 50 °C, concentração de catalisador mais alta, entre 3 e 4%, razão óleo/álcool com valores de 1:8 a 1:10, tempo da reação em de 100 a 120 minutos e a proporção amendoim/mamona em percentagem com maior quantidade de amendoim.

Para os cálculos dos coeficientes de regressão e análise dos efeitos foram utilizados quatro níveis para cada uma das variáveis. Foram utilizadas dez variáveis fantasmas (*dummy*), estabelecendo, assim, 9 graus de liberdade. O valor de t é calculado pela razão entre os efeitos

padronizados pelo erro padrão da medida, Equação 5, onde  $\hat{\mu}$  é o valor do efeito e  $\hat{P}$  é erro padrão do efeito.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\hat{\mu}}{\hat{P}} \quad (\text{Equação 5})$$

#### 4.2.2 Índices de saponificação

Os dados das médias obtidas para os índices de saponificação dos biodieseis do óleo de mamona e amendoim não apresentam nenhum resultado que lhes caracterizem fora dos padrões ou normas. As normas de controle de qualidade de biodiesel para comercialização não estabelecem limites aceitáveis para o índice de saponificação, indicando apenas que uma menor quantidade de produtos saponificáveis no óleo permitirá obter um biodiesel de melhor qualidade. Com relação às formulações (Tabela 6) que os biodieseis de mamona e amendoim que apresentam o maior valor seriam a amostra 2 com o valor de 40,06 mg KOH/g, cujas características são temperatura 40 °C, catalisador 2%, razão óleo/ álcool 1:6, tempo de reação (min) 120 min e proporção amendoim/mamona 40 a 60%; já para o menor valor estaria a amostra 1 com o valor de 34,81 mg KOH/g, temperatura de 40 °C, catalisador 1%, razão óleo/ álcool 1:4, tempo de reação 60 min e proporção amendoim/mamona 30 a 70%.

Tabela 8 – Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o Índice de saponificação.

Fatores	Efeitos	Coefficiente de Regressão	Erro Padrão	Valor de $t_{\text{calculado}}$	Valor de $t_{\text{tabelado}}$
<b>Media</b>	147,8452	36,9613	0,0553	2673,5118	2,262
<b>Efeitos principais</b>					
<b>X 1(Temperatura)</b>	-0,9396	-0,2349	0,0377	-24,9231	2,262
<b>X 2(Catalisador)</b>	-0,5212	-0,1303	0,0377	-13,8249	2,262
<b>X 3(Razão óleo/álcool)</b>	-0,6216	-0,1554	0,0377	-16,4881	2,262
<b>X 4(Tempo da reação)</b>	2,1684	0,5421	0,0377	57,5172	2,262
<b>X 5(Proporção Amendoim/Mamona)</b>	0,9004	0,2251	0,0377	23,8833	2,262

Na Tabela 8 do estudo de coeficiente de regressão, observou-se que para se atingir melhores condições, alcançar o centro da media sendo o ideal. É possível observar que todas as variáveis de entrada são estatisticamente significativas a 95 % de confiança, utilizando teste t-Student. Também é possível verificar que para se atingir condições ótimas para o índice de saponificação devem-se utilizar temperaturas mais altas, na faixa de 60 e 70 °C, catalisador com maior elevação de 3 e 4 %, razão óleo/álcool com valores mais elevados de 1:8 a 1:10, tempo da reação mais baixos em torno de 60 min e 80 min e a proporção amendoim/mamona em porcentagem a menores níveis de 30:70 e 40:60.

Todas as variáveis de entrada foram significativas a 95 % de confiança(Tabela 8). Foram utilizadas 10 variáveis fantasmas estabelecendo assim 9 graus de liberdade, para os cálculos dos efeitos foram utilizado quatro níveis:- 2, -1, 1 e 2..

Na Tabela 9 está evidenciada a matriz e os valores das análises físico-química para as variáveis em estudo, sendo o rendimento dado em porcentagem, e índice de acidez, dado em mg KOH/g com 2 repetições e a média do somatório das repetições.

Tabela 9 - Matriz de planejamento e variáveis em estudo

Biodiesel	Variáveis															Rendimento (%)		Índice de Acidez (mgKOH/g)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	1	2	Media
<b>1</b>	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	86,55	0,22	0,22	0,22
<b>2</b>	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	73,36	0,08	0,08	0,08
<b>3</b>	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	78,5	0,08	0,06	0,07
<b>4</b>	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	47,08	0,06	0,08	0,07
<b>5</b>	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	80,59	0,06	0,06	0,06
<b>6</b>	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	85,13	0,25	0,25	0,25
<b>7</b>	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	68,83	0,08	0,06	0,07
<b>8</b>	1	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	32,98	0,08	0,08	0,08
<b>9</b>	1	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	76,96	0,08	0,08	0,08
<b>10</b>	-1	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	53,82	0,06	0,08	0,07
<b>11</b>	1	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	99,2	0,42	0,39	0,41
<b>12</b>	-2	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	70,3	0,06	0,06	0,06
<b>13</b>	2	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	60,07	0,06	0,08	0,07
<b>14</b>	2	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	78,66	0,06	0,08	0,07
<b>15</b>	1	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	39,08	0,08	0,08	0,08
<b>16</b>	2	-2	-1	-1	2	-1	-2	1	1	-1	1	-2	2	2	1	71,72	0,28	0,28	0,28

### 4.2.3Rendimento

Observa-se na Tabela 9 que o maior rendimento mássico foi obtido quando se utilizou uma temperatura de 60 °C, quantidade de catalisador de 1 %, razão óleo/álcool de 1:10, tempo de 120 min. e proporção de óleo de amendoim por mamona de 50:50 e o menor rendimento foi observado quando utilizou temperatura de 60°C, quantidade de catalisador de 3 %, razão óleo/álcool de 1:4, tempo de 100min. e proporção entre os óleos de 30:70, sendo os menores níveis para as variáveis em estudo.

Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang (2010), quando utilizou níveis elevados de razão óleo/álcool, podendo alcançar o rendimento mássico de 99,20 %, e para os níveis mais baixos a reação de transesterificação não favoreceu a conversão de ésteres, influenciando diretamente no rendimento mássico.

Tabela 10 – Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o rendimento mássico.

<b>Fatores</b>	<b>Efeitos</b>	<b>Coeficiente de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>Valor de <math>t_{\text{calculado}}</math></b>	<b>Valor de <math>t_{\text{tabelado}}</math></b>
<b>Media</b>	275,7076	68,9269	0,4256	647,8092	2,262
<b>Efeitos principais</b>					
<b>X 1(Temperatura)</b>	0,384	0,096	0,2900	1,3241	2,262
<b>X 2(Catalisador)</b>	-32,4172	-8,1043	0,2900	-111,7834	2,262
<b>X 3(Razão óleo/álcool)</b>	25,084	6,271	0,2900	86,4966	2,262
<b>X 4(Tempo da reação)</b>	3,6548	0,9137	0,2900	12,6028	2,262
<b>X 5(Proporção Amendoim/Mamona)</b>	3,2084	0,8021	0,2900	11,0634	2,262

Na tabela 10 do estudo de coeficiente de regressão observou-se que para se atingir melhores condições alcançar o centro da média sendo o ideal. É possível observar que todas as variáveis de entrada são estatisticamente significativas a 95 % de confiança, utilizando o teste t-Student. Também é possível verificar que para se atingir condições ideais para o rendimento, valor mais baixo possível, deve-se utilizar, catalisador com maior concentração entre 3 e 4%,

razão óleo/álcool com valores mais baixos de 1:4 a 1:6, tempos de reação mais baixos em torno de 60 e 80 min e proporção amendoim/mamona em porcentagem em menores níveis de 30:70 e 40:60.

Os valores de  $t$  indicam que X2, X3, X4 e X5 foram significativos ( $p < 0,05$ ), exceto X1 que não apresentou significância (Tabela 10).

Foram utilizadas 10 variáveis fantasmas, estabelecendo, assim, 9 graus de liberdade. Para os cálculos dos efeitos foram utilizados quatro níveis: - 2, -1, 1 e 2. Esses efeitos padronizados (ou valor de  $t_{\text{calculado}}$ ) são calculados para cada variável pela equação 5, onde  $\hat{e}$  é o valor do efeito e  $\hat{e}_P$  é erro padrão do efeito.

#### 4.2.4. Índice de acidez

Como pode ser observado na Tabela 11, os experimentos não obtiveram nenhuma amostra fora do padrão, já que segundo a ANP o índice de acidez tem que ser inferior a 0,50 mg KOH/g. A amostra que teve mais aproximação do limite foi a de número 11 com valores na primeira repetição de 0,42 mg KOH/g e na segunda 0,39 mg KOH/g

Tabela 11 – Efeitos para os fatores, coeficiente de regressão e os erros padrão correspondentes para o índice de acidez.

Fatores	Efeitos	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	Valor de $t_{\text{calculado}}$	Valor de $t_{\text{tabelado}}$
<b>Media</b>	0,5052	0,1263	0,0035	144,3429	2,262
<b>Efeitos principais</b>					
<b>X 1(Temperatura)</b>	0,0252	0,0063	0,0024	10,5000	2,262
<b>X 2(Catalisador)</b>	-0,1112	-0,0278	0,0024	-46,3333	2,262
<b>X 3(Razão óleo/álcool)</b>	0,0296	0,0074	0,0024	12,3333	2,262
<b>X 4(Tempo da reação)</b>	0,0332	0,0083	0,0024	13,8333	2,262
<b>X 5(Proporção Amendoim/Mamona)</b>	0,0188	0,0047	0,0024	7,8333	2,262

Observou-se que para se atingir melhores condições e alcançar o centro da média como sendo o ideal, há necessidade de ajustes do coeficiente de regressão obtido na pesquisa (Tabela

11). É possível observar que todas as variáveis de entrada foram ( $p < 0,05$ ). Também é possível verificar que para se atingir condições ideais para o índice de acidez, valor mais baixo possível, deve-se utilizar temperaturas mais baixas, na faixa de 40 °C e 50 °C, catalisador com maior elevação de 3 e 4 %, razão óleo/álcool com valores mais baixos de 1:4 a 1:6. Propõe-se que se utilize um tempo da reação em minutos entre 60 min e 80 min e a proporção amendoim/mamona em porcentagem com tendência a menores níveis (30/70 e 40/60).

Os valores  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$  e  $X_5$  foram significativos ( $p < 0,05$ ) (Tabela 11).

Na avaliação das variáveis *dummy* foi estabelecido 9 graus de liberdade e para os cálculos dos efeitos foram utilizados quatro níveis: -2, -1, 1 e 2.. Acrescenta-se que a média dos dois valores foram utilizadas para minimizar o efeito.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos para a otimização da síntese do biodiesel proveniente da mistura de óleos de sementes de mamona e amendoim, estabelecem-se as seguintes conclusões:

1) Quanto a densidade das amostras de biodiesel proveniente da mistura de óleos de sementes de mamona e amendoim, as amostras 4 (50 °C, 4,0 % de catalisador, 1:4 proporção óleo/álcool, 60 minutos e 50/50 em proporção de óleo de amendoim/mamona) 5 (70 °C, 2,0 % de catalisador, 1:4 óleo/álcool, 100 minutos e 50/50 amendoim/mamona), 7 (40 °C, 3,0 % de catalisador, 1:8 óleo/álcool, 80 minutos e 40/60 óleo de amendoim/mamona), 9 (60 °C, 2,0 % de catalisador, 1:8 óleo/álcool, 60 minutos e 60/40 de amendoim/mamona), 10 (50 °C, 3,0 % de catalisador, 1:4 óleo/álcool, 120 minutos e 60/40 de amendoim/mamona) e 12 (40 °C, 4,0 % de catalisador, 1:10 proporção óleo/álcool, 100 minutos e 60/40 de amendoim/mamona) estão dentro dos limites da legislação vigente para a comercialização de biodiesel, com valores entre 0,850 a 0,900 g.cm<sup>-3</sup>. Vale salientar que todas as variáveis independentes foram significativas a 95 % de confiança pelo teste-F a partir dos coeficientes de regressão.

2) Quanto ao índice de saponificação e índice de acidez das amostras de biodiesel proveniente da mistura de óleos de sementes de mamona e amendoim, todas as amostras tiveram valores abaixo do limite máximo legal e todas as variáveis independentes foram significativas a 95 % de confiança estatística pelo teste-F a partir dos coeficientes de regressão.

3) Quanto ao rendimento mássico das amostras de biodiesel proveniente da mistura de óleos de sementes de mamona e amendoim, o maior rendimento mássico foi obtido na amostra 11 (60 °C, 1 % de catalisador, razão óleo/álcool 1:10, 120 min. e 50:50 de amendoim/mamona) e o menor rendimento foi observado na amostra 8, quando utilizou 60 °C, 3 % de catalisador, razão óleo/álcool de 1:4, 100 min. e proporção entre os óleos de 30:70. Em termos da significância estatística a 95 % de confiança das variáveis independentes para estudar o rendimento da reação de transesterificação, apenas a temperatura não foi importante baseada no teste-F.

## REFERÊNCIAS

ADITAL. Brasil - **Mamona, biocombustível e agricultura familiar no semiárido**. Acessado em Jun. 2013. Disponível em: <<http://www.adital.org.br/site/noticia.asp?lang=PT&cod=31823>>.

ALBUQUERQUE, G.A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2012. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; FIRMIANO JR., L. R.; PARENTE JR., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. **Renewable Energy**, v.34 , n.3, p.857–859, 2009.

AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart)**. 2007. 66f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) –Curso de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mequita Filho.

ANP. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis, edição 75**. Brasília: Ministério de Minas e Energia / Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis / Departamento de Combustíveis Renováveis, 2014, 28.

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M. R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, v.89, n.12, p.3791–3794, 2010.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.13, n.6-7, p.1628–1634, 2009.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL J. A. Comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. **Chemical Engineering Journal.** v.134, n.1-3, p.93-99, 2007.

BRAGA, F.L.P.; KHAN, A. S.; MERA, R. D. M. **Balço econômico da produção de mamona e balço energético da obtenção de biodiesel no estado do ceará.** In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 46, 2008, Fortaleza, CE. **Anais...** Rio Branco: SOBER, 2008. CR-ROM.

BRASIL. **Lei complementar nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Estabelece norma que introduz este combustível na matriz energética brasileira. Brasília, 2005.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. A revolução verde da mamona. **Química Nova na Escola,** v.32, n.1, p.3-8, 2010.

CHECHETTO, R. G.; SIQUEIRA, R.; GAMERO, C. A. Balço energético para a produção de biodiesel pela cultura da mamona (*Ricinus communis* L.). Revista Ciência Agronômica, v.41, n.4, p.546-553, 2010.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Standard for named vegetable oils: codex-stan 210-1999.** Roma: FAO, 2013.

COSTA, F. X. ; SEVERINO, L. S. BELTRÃO, N. E. M.; FREIRE, R. M. M.; LUCENA, A. M. A.; GUIMARÃES, M. M. B. Composição química da torta de mamona. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 1, 2004, Campina Grande. Energia e sustentabilidade - **Anais...** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2004.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D. ; ABRANTES, T. A. S.; CASTRO, D. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Efeito do Óleo de Mamona em Composições de Borracha Natural Contendo Sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.1, p.46-50, 2004.

DEMIRBA, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in super critical methanol. **Energy Convers Manage**, v.43, n.17, p.2349–2356, 2012.

ECOVIAGEM. **Polímero de mamona substitui platina em próteses ósseas**. 2003. Acessado em Jun. 2013. Disponível em: <<http://ecoviagem.uol.com.br/noticias/ambiente/polimero-de-mamona-substitui-platina-em-protese-osseas-2502.asp>>.

FREITAS, S. M.; MARTINS, S. S.; NOMI, A. K.; CAMPOS, A. F. Evolução do Mercado brasileiro de amendoim. In: SANTOS, R. C. **O agronegócio do amendoim no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2005. p. 17 - 44.

GODOY, I. J., MORAES, S. A., KASAI, F. S., MARTINS, A. L. M., PEREIRA, J. C. V. N. A., TEIXEIRA, J. P. F. **Cultivares de amendoim IAC: novas opções para o mercado de confeitaria**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2003. 10 p. (IAC Boletim Técnico).

HARUMI, P. **Óleo de amendoim previne o envelhecimento precoce**. 2010. Acessado em Jun. 2013. Disponível em: <<http://www.cantinhovegetariano.com.br/2007/05/oleo-de-amendoim-previne-o.html>>.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.1, p.143–169, 2012.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2003.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2013. **Produção Agrícola Municipal, Cereais, Leguminosas e Oleaginosas**. Acessado em Jun. 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>>.

IGNÁCIO, H.; MAZZER, N.; BARBIERRI, C.H. e CHIERICE, G.O. Uso da poliuretana derivada do óleo de mamona para preencher defeitos ósseos diafisários segmentares do rádio: Uso da poliuretana derivada do óleo de mamona para preencher defeitos ósseos diafisários segmentares do rádio. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v.32, n.10, p.815-821, 1997.

LEAR, B. Application of castor pomace and cropping of castor beans to soil to reduce nematode populations. **Plant Disease Report**, v.43, n.4, p.459-460, 1959.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. ; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

MACÊDO , L. S.; SILVA, J. G.;MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Produção de biodiesel a partir de misturas de óleo de mamona e óleo de babaçu com metanol via catálise alcalina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8, 2009, Uberlândia, MG. **Anais...Uberlândia: SBEQ**, 2009.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2006. **Política agrícola**. Acessado em Jun. 2013. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/>.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, n.3, p.248–268, 2006.

MELO FILHO, P. A. SANTOS , R. C. A cultura do amendoim no nordeste: situação atual e perspectivas. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, v.7, n.1, p.192-208, 2010.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M.; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. **Energy & Fuels**. v.21, n.6, p.3746–3747, 2007.

MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

MOURA, R. R. **Produção de biodiesel da mistura mamona e soja: otimização de método para determinação simultânea de glicerídeos, glicerol livre e total.** 2012. 126f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.74, n.11, p.1457–1463, 1997.

OLIVEIRA, P. M. **Produção de biodiesel de blendas dos óleos de mamona e arroz.** 2012. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande.

ONG, H.C.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; NORHASYIMA, R.S. Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.8, p.3501–3515, 2011.

ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; MAHLIA, T. M. I.; SILITONGA, A. S.; CHONG, W.T.; LEONG, K.Y. Optimization of biodiesel production and engine performance from high free fatty acid *Calophyllum inophyllum* oil in CI diesel engine. **Energy Conversion and Management**, v.81, n.1, p.30–40, 2014.

PIMENTA, J. R. C.; MONTEIRO, L. M.; SILVA, D. J. A. Impactos ambientais da agricultura ligada aos biocombustíveis. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, v.13, n.13, p.158–169, 2011.

RAMADHAS, S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – a review. **Renewable Energy**, v.29, n.5, p.727–742, 2004.

RAMAKRISHNAN, R.; JASH, T. Optimization of Biodiesel Production from Used Vegetable Oil based on its Kinematic Viscosity. **International Journal of Engineering Research & Technology** v.3, n.1, s/p, 2014.

SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, n.1, p.200–216, 2010.

SCHWAB, A.W.; BAGBY, M.O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v.66, n.10, p.1372–1378, 1987.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v.87, n.12, p. 2355–2373, 2008.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. **Fuel**, v.87, n.8-9, p.1740–1742, 2008.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: a technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.9, p.4732-4745, 2011.

SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S. Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy Conver Manage**, v.49, n.5, p.1248–1257, 2008.

SILVA, F. F. M.; TARGINO, K. C. F. **Rendimento e análise físico-química do óleo extraído das sementes do pinhão bravo (*Jatropha mollissima* Muell. Arg.)**. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN, 9, 2013, Currais Novos. **Anais...** Natal: IFRN, 2013. CD-ROM.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides – based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 4, n.2, p.111–133, 2000.

VERDUZCO, L. F. R.; FLORES, B. E. G.; RODRÍGUEZ, J. E. R. JACOB, A. R. J. Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures. **Fuel**, v.90, n.5, p.1751–1761, 2011.

VIEIRA, B. M.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M. G.; BALAGUEZ, R. A.; MESKO, M. F.; PEREIRA, C. M. P. Estudo comparativo da qualidade do biodiesel de óleo de fritura e óleo comercial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53, 2013, Rio de Janeiro, RJ. **Anais...** Pelotas:ABQ, 2013. CD-ROM.

WEISS, E. A. **Oilseed crops**. London: Longman, 1983.

YAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S.O.; SIMON, N. K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**. v.360, n.2, p.163–170, 2009.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v.89, n.10, p.2939-2944, 2010.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A. ; McLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v.89, n.1, p.1-16, 2003.