

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE OXIDATIVA E
DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DO
BIODIESEL DERIVADO DO MAMÃO (*CARICA PAPAYA* L.):
UMA FONTE NÃO CONVENCIONAL**

MARIA LADJANE SODRÉ DE MELO

**JOÃO PESSOA
2010**

MARIA LADJANE SODRÉ DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE OXIDATIVA E
DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DO
BIODIESEL DERIVADO DO MAMÃO (*CARICA PAPAYA* L.):
UMA FONTE NÃO CONVENCIONAL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal da
Paraíba, em cumprimento às exigências para a
obtenção do título de Doutor em Química
Orgânica.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ORGÂNICA

**ORIENTADORES: Profº. Dr. Petrônio F. de Athayde Filho
Profº. Dr. Antonio Gouveia de Souza**

**JOÃO PESSOA
2010**

M528c Melo, Maria Ladjane Sodré de.

Caracterização, estabilidade oxidativa e determinação do potencial energético do biodiesel derivado do mamão (carica papaya L.): uma fonte não convencional / Maria Ladjane Sodré de Melo.- João Pessoa, 2010.

130f.

Orientadores: Petr nio F. de Athayde Filho, Antonio Gouvêa de Souza

Tese (Doutorado) – UFPP/CCEN

1. Química Orgânica. 2. Mamão – sementes – propriedades. 3. Mamão – sementes – composição química. 4. Sementes – mamão –  leo. 5. Biodiesel.

UFPB/BC

CDU: 547(043)

Caracterização, Estabilidade Oxidativa e Determinação do Potencial Energético do Biodiesel Derivado do Mamão(*Carica Papaya L.*): Uma Fonte não Convencional.

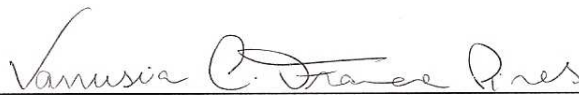
Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dr. Petrónio Filgueiras de Athayde Filho
Orientador/Presidente



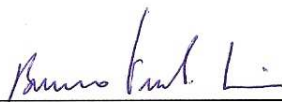
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



Profa. Dra. Vanusia Cavacanti França Pires
Examinadora



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora



Prof. Dr. Bruno Freitas Lira
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

A meu pai Adjanits (*in memorium*) pelo exemplo de vida.

A minha mãe Laura pelo estímulo constante.

A meus filhos, Ricardo, Rebeca e Raquel pelo carinho e confiança.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o tutor e Senhor da minha vida, o meu eterno louvor e reconhecimento.

A minhas filhas Rebeca e Raquel pela presença constante.

Ao Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho pela orientação, atenção, amizade e respeito.

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza pela co-orientação e colaboração na realização deste trabalho.

Aos professores examinadores: Dra. Marta Maria da Conceição, Dra Vanusia Cavalcanti França Pires, Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho e Dr. Bruno Lira, pela participação e sugestões valiosas ao aprimoramento da tese.

Ao Prof. Dr. Fábio de Souza pela colaboração e amizade.

Aos Professores Dr. Lauro dos Santos Filho e Dra. Bárbara Viviane dos Santos pelo apoio no momento preciso.

Aos meus amigos William, Fátima e Sara pela amizade e companheirismo.

Ao meu amigo Cledoaldo pelo apoio e contribuição acadêmica.

Ao Prof. Dr. Edvan Cirino pela atenção e conhecimentos transmitidos.

Às minhas amigas Nataly e Leila pelo auxílio tão valioso no trabalho experimental.

A Mateus, Juliana, Enéias, Daniele e Jéssica pela colaboração e momentos de convivência inesquecíveis.

Aos colegas de turma, pela alegre e saudável convivência ao longo do curso.

Aos bolsistas do LPBS que participaram de forma direta ou indireta da realização deste trabalho.

Ao funcionário Gilvandro do Laboratório de Bioquímica de Alimentos/CT pela imensa colaboração.

Ao funcionário da Coordenação Pós-Graduação, Sr. Marcus, pela gentileza e atenção dispensada nos momentos que precisei.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL(s) – Ácidos graxos livres
AGS – Ácidos graxos saturados
AGPI – Ácidos graxos poli-insaturados
AOCS – Sociedade Americana de Químicos em Óleo
ASTM – Sociedade Americana de Materiais e Testes
EN – Norma Européia
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100 – Biodiesel puro
B50, B20, B10, B5 – Percentual de biodiesel em mistura com óleo diesel
IC – Índice de cetano
NC – Número de cetano
NS – Número de saponificação
NI – Número de iodo
PN – Ponto de névoa
PF – Ponto de fluidez
PEFF – Ponto de entupimento do filtro a frio
CCD – Cromatografia em camada delgada
CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
TG – Termogravimetria
DTG – Derivada da termogravimetria
DTA – Análise termica diferencial
DSC – Calorimetria diferencial exploratória
TMDSC – Calorimetria diferencial exploratória modulada
PDSC – Calorimetria exploratória diferencial pressurizada
RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono treze
Ŵ3 – ômega 3; **Ŵ6** – ômega 6
m/m – massa/massa
MM – massa molar
IQT – Teste de qualidade de ignição

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 MAMÃO EM GERAL: ORIGEM, BOTÂNICA E CULTIVO	17
2.2 CULTIVARES	19
2.3 SEMENTES	20
2.3.1 Rendimento por fruto	20
2.3.2 Composição química	21
2.3.3 Óleo de semente de mamão	22
2.3.3.1 Propriedades físico-químicos x composição em ácido e graxos	22
2.3.3.2 Composição de ácidos graxos	26
2.4 APROVEITAMENTO INDUSTRIAL	28
2.5 BIODIESEL	29
2.5.1 Histórico	29
2.5.2 Matérias-primas para produção de biodiesel	30
2.5.3 Interferentes da transesterificação presentes na matéria-prima	32
2.5.4 Perfil dos ácidos graxos na composição química da matéria-prima.....	33
2.5.5 Propriedades físicas e químicas do biodiesel	38
2.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	42
2.7 ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA	44
2.8 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO: CATÁLISE BÁSICA, ÁCIDA E ENZIMÁTICA	48
2.8.1 Transesterificação básica	48
2.8.2 Transesterificação ácida	50
2.8.3 Transesterificação enzimática.....	52
2.9 CONSUMO DO DIESEL EM RELAÇÃO AO BIODIESEL	57
3 OBJETIVOS	59
4 METODOLOGIA.....	60
4.1 PREPARAÇÃO DAS SEMENTES DE MAMÃO: FORMOSA, HAVAI E GOLDEN.....	60
4.1.2 Determinação da composição física das sementes	60
4.1.3 Determinação da composição química das sementes	60
4.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO	65
4.2.1 Propriedades físicas e químicas dos óleos dos três cultivares	66
4.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	67

4.3.1 Preparação dos ésteres metílicos	67
4.3.2 Identificação dos ésteres metílicos	68
4.4 CONVERSÃO DO ÓLEO DE MAMÃO DO CULTIVAR GOLDEN EM BIODIESEL ...	69
4.4.1 Extração do óleo	69
4.4.2 Degomação	69
4.4.3 Determinação da acidez.....	69
4.4.4 Refinação	69
4.4.5 Transesterificação alcalina	70
4.5 DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DA CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL ..	70
4.5.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)	70
4.5.2 Espectroscopia de absorção na região de infravermelho (IR)	70
4.5.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H)	71
4.5.4 Ressonância magnética nuclear de carbono treze (RMN ¹³ C)	71
4.5.5 Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS)	71
4.6 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA PERCENTUAL DO BIODIESEL OBTIDO.	71
4.7 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIODIESEL PURO (B100).....	71
4.7.1 Massa específica	72
4.7.2 Viscosidade cinemática	72
4.7.3 Índice de acidez	72
4.7.4 Índice de saponificação	72
4.7.5 Índice de iodo	72
4.7.6 Umidade	73
4.7.7 Glicerina total	73
4.7.8 Glicerina livre	74
4.7.9 Número de cetano.....	74
4.7.10 Ponto de névoa e ponto de fluidez.....	74
4.7.11 Ponto de entupimento do filtro a frio	74
4.7.12 Ponto de fulgor	74
4.8 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA.....	75
4.9 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA.....	75
4.9.1 Termogravimetria não isotérmica	75
4.9.2 Análise térmica diferencial.....	75
4.9.3 Calorimetria exploratória diferencial.....	76
4.9.4 Calorimetria exploratória diferencial modulada	76
4.9.5 Calorimetria exploratória diferencial pressurizada.....	76
4.9.6 Método Rancimat	76
4.9.7 Método da estufa	77
4.10 ACIDEZ DO ÓLEO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE COLETA E ESTOCAGEM DA SEMENTE	77
4.11 AVALIAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS DE ACIDEZ ACENTUADA	77
4.12 CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA	78
4.13 TESTES DE CONSUMO.....	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1 CULTIVARES FORMOSA, GOLDEN E HAVAI	79
5.1.1 Composição física das sementes	79
5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SEMENTES	80
5.3 COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DE CÁLCIO, FERRO E FÓSFORO DAS SEMENTES	82
5.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS DE MAMÃO.....	83

5.5 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS.....	85
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CULTIVAR DE MELHOR PERFIL PARA SÍNTESE DO BIODIESEL	88
5.7 IDENTIFICAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL	89
5.7.1 Cromatografia em camada delgada	89
5.7.2 Cromatografia em fase gasosa do biodiesel	90
5.7.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio	91
5.7.4 Ressonância magnética nuclear de carbono treze.....	93
5.7.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	95
5.8 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO BIODIESEL PURIFICADO OBTIDO ..	96
5.9 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE MAMÃO	96
5.10 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO BIODIESEL DE MAMÃO	102
5.11 COMPORTAMENTO TÉRMICO E OXIDATIVO	103
5.11.1 Termogravimetria	103
5.11.2 Análise térmica diferencial	105
5.11.3 Calorimetria exploratória diferencial.....	105
5.11.4 Calorimetria exploratória diferencial modulada.....	106
5.11.5 Calorimetria exploratória diferencial pressurizada.....	107
5.11.6 Método Rancimat	109
5.11.7 Método da estufa	110
5.12 ACIDEZ DO ÓLEO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE COLETA E ESTOCAGEM.....	113
5.13 CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA.....	114
5.14 TESTES DE CONSUMO.....	119
 6 CONCLUSÕES.....	 121
 REFERÊNCIAS	 123
 APÊNDICES	
 ANEXO	

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – (a) Produção brasileira de mamão em 2007	18
Tabela 2.1 – (b) Principais países produtores mundiais de mamão em 2007	18
Tabela 2.3.2 – Composição química das sementes de mamão	21
Tabela 2.3.3.1 – Propriedades físico-químicas dos óleos de sementes de mamão	24
Tabela 2.3.3.2 – Composição de ácidos graxos de óleo de mamão por diversos autores.....	27
Tabela 2.5.4 – Composição de um óleo de soja típico, modificado e o ideal	37
Tabela 2.5.4.1 – Propriedades de fluxo a frio e número de cetano entre os biodiséis	38
Tabela 4.3.2 – Programação da cromatografia gasosa	68
Tabela 5.1.1 – Parâmetros físicos das sementes de três cultivares de mamão	80
Tabela 5.1.2 – Rendimento teórico do óleo (kg/ha) e biodiesel (kg/ha) e (L/ha) em relação aos cultivares de mamão.....	80
Tabela 5.2 – Composição química das sementes de três cultivares de mamão.....	82
Tabela 5.3 – Composição percentual de Cálcio, Ferro e Fósforo em sementes de mamão	82
Tabela 5.3.1 – Composição percentual de Cálcio, Ferro e Fósforo em sementes diversas	83
Tabela 5.4 – Características físico-químicas dos óleos de três cultivares de mamão.....	83
Tabela 5.5 – Composição de ácidos graxos.....	87
Tabela 5.7.1 – RF de padrões e amostras de biodiesel de mamão golden.....	90
Tabela 5.7.2 – Ésteres metílicos majoritários do biodiesel metílico de mamão Golden....	91
Tabela 5.8 – Rendimento do biodiesel metílico de mamão Golden	96
Tabela 5.9 – Características físico-químicas do biodiesel de mamão Golden	97
Tabela 5.11.6 – Parâmetros utilizados no teste Rancimat e pontos de indução	109
Tabela 5.11.7 – Avaliação do índice de peróxido pelo método da estufa	111
Tabela 5.12 – Relação da acidez do óleo e tratamento prévio da semente.....	113
Tabela 5.13.1 – Nível de conversão do óleo em ésteres com 1% de H₂SO₄	115
Tabela 5.13.2 – Nível de conversão do óleo em ésteres com 1.4% de H₂SO₄	115
Tabela 5.13.3 – Segunda etapa da esterificação (1,0% de catalisador)	117
Tabela 5.13.4 – Segunda etapa da esterificação (1,4% de catalisador)	117
Tabela 5.13.5 – Rf dos padrões e biodiesel na primeira etapa da transesterificação ácida	119
Tabela 5.14 – Consumo L/h do biodiesel de mamão puro e suas misturas com diesel em relação ao diesel.	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Principais estados brasileiros produtores de mamão.....	19
Figura 2.7 – Estabilidade termoxidativa.....	45
Figura 2.8.1 – Mecanismo de transesterificação por catálise básica	49
Figura 2.8.2 – Mecanismo de transesterificação por catálise ácida	51
Figura 2.8.3 – Mecanismo catalítico de lipases.....	57
Figura 5.7.1 – Cromatografia da conversão em biodiesel por catálise básica.....	89
Figura 5.7.2 – Cromatograma do biodiesel metílico de mamão Golden.....	91
Figura 5.7.3 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico de mamão Golden.....	92
Figura 5.7.4 – RMN ^{13}C do biodiesel metílico de mamão Golden catálise básica.....	94
Figura 5.7.5 – Espectro IR do biodiesel metílico do mamão Golden.....	97
Figura 5.10 – Relação entre a tensão e taxa de cisalhamento do biodiesel de mamão ...	103
Figura 5.11.1 (a) – Curva TG do biodiesel metílico de mamão.....	104
Figura 5.11.1 (b) – Curva DTG do biodiesel metílico de mamão.....	104
Figura 5.11.2 – Curva DTA do biodiesel metílico de mamão	104
Figura 5.11.3 – Curva DSC do biodiesel metílico de mamão	106
Figura 5.11.4 – Curva TMDSC do biodiesel metílico de mamão	107
Figura 5.11.5 (a) – Curva PDSC não isotérmica.....	108
Figura 5.11.5 (b) – Curva PDSC isotérmica	108
Figura 5.11.6 – Tempo de indução do biodiesel metílico de mamão	109
Figura 5.11.7 – Índice de peróxido pelo método da estufa	112
Figura 5.13.1 – Cinética da transesterificação ácida com 1% de H_2SO_4	116
Figura 5.13.2 – Cinética da transesterificação ácida com 1,4% de H_2SO_4	116
Figura 5.13.3 – CCD da conversão em ésteres metílicos	118

RESUMO

Este trabalho descreve as propriedades físicas das sementes de três cultivares de mamão produzidos no Brasil: Sunrise Solo (Havaí), Golden e Formosa, a composição química das sementes e dos seus respectivos óleos, as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel dele obtido. Tudo isso, tem o objetivo de avaliar o aproveitamento industrial integral desse resíduo – totalmente descartável –, o qual é uma possível fonte renovável de energia. Os cultivares Golden e Sunrise Solo apresentaram menor peso de fruto (391,92 e 590,32 g) que o Formosa (1318,16 g); possuem, porém, um rendimento de sementes superior de respectivamente 2,54 e 1,43% contra 0,61 % da cultivar Formosa. A composição química das sementes em g/100 g apresentou um teor elevado de proteínas (23,58 a 25,46); fibras (16,07 a 19,19) e minerais (5,12 a 6,48) entre os três cultivares com destaque para os minerais Fe e P, cujos maiores teores foram, respectivamente, os de 104,18 mg/g e 634,12 mg/g para as cultivares Golden e Sunrise solo. O teor de óleo dos três cultivares foi o de $\pm 28\%$ sendo majoritários os ácido graxos oléico com percentuais de 69,78; 70,13 e 72,04 e palmítico com percentuais de 18,95; 18,89 e 18,20, respectivamente para as cultivares Golden, Sunrise solo e Formosa. Na mesma ordem os índices de acidez : 1,0, 0,98 e 1,03, iodo: 71,30; 70,26 e 70,45 e saponificação: 190,2; 190,14 e 189,98. A transesterificação metílica do óleo do cultivar Golden ocorreu por catálise básica, na razão molar 1:8, temperatura de 45 °C e concentração de 0,5% de catalisador, sendo a conversão identificada pelas técnicas de: CCD, CG-MS, IR e RMN ^1H e C^{13} . A taxa percentual de conversão em ésteres metílicos (92,07) foi determinada por gravimetria, de acordo com estequiometria da reação. A cinética da reação de transesterificação metílica por catálise ácida no óleo – de alta acidez – do cultivar Golden foi avaliada por CCD e o percentual de esterificação da reação determinado pela redução do índice de acidez do meio reacional. Na razão molar de 1:9, temperatura de 80 °C, a acidez baixou de 28 para 3,31 e 3,12 mg de KOH/g de amostra com um percentual de esterificação de 88,18 e 88,86, respectivamente, nas concentrações de 1,0 e 1,4% de catalisador após 8 horas de reação. Numa segunda fase do processo reacional, após 2 horas, a acidez caiu para 1,8 mg de KOH/g (1,0% de catalisador) e 1,6 g de KOH/g (1,4% de catalisador), com esterificação máxima, respectivamente, de 93,57% e 94,28%. O biodiesel obtido por catálise básica apresentou índice de acidez (0,35 mg de KOH/g), densidade (0,88g/cm³), viscosidade cinemática (6,0 mm²/s), ponto de névoa (1 °C), ponto de fluidez (-1 °C) e número de cetano (62,83). O consumo em gerador de energia em L/h mostrou os valores: 0,5837 (B100), 0,5806 (B50), 0,5814 (B20), 0,6122 (B10), 0,6225 (B5) contra 0,6981 (diesel). Os estudos de estabilidade térmica mostraram que a temperatura inicial de perda de massa na curva TG (155°C) coincidiu com o início da temperatura de variação da entalpia pela curva DSC e com o evento oxidativo inicial demonstrado na curva PDSC não isotérmica, demonstrando estabilidade termoxidativa superior ao biodiesel de soja, onde os eventos térmicos similares iniciam na temperatura de 100 °C. No teste Rancimat, o biodiesel apresentou estabilidade oxidativa elevada (25 horas). Este fato foi confirmado pela técnica PDSC, durante a qual a mudança da linha de base ocorreu aos 54 minutos, atingida a temperatura da isoterma (110 °C), não sendo registrado nenhum evento térmico (indicativo de reações de oxidação) por 10 horas. No método da estufa após um período de 25 dias a 65 °C, o índice de peróxido máximo do biodiesel foi de 58,4 meq/Kg, uma estabilidade muito superior ao biodiesel de girassol, que segundo a literatura e nas mesmas condições analíticas apresentou um índice de peróxido de 300 meq/Kg em 7 dias. O estudo reológico demonstrou um comportamento newtoniano com uma viscosidade dinâmica absoluta de $5,3 \pm 9,1 \cdot 10^{-5}$ m.Pa.s.

Palavras chaves: sementes de mamão, óleo, biodiesel.

ABSTRACT

The aim of this research was to study the chemical and physical properties of the papaya seeds of three different cultivars produced in Brazil: Sunrise Solo (Hawaii), Golden and Formosa. The chemical composition of the seeds and the extracted oils, physical chemical properties of oils and obtained biodiesel were analyzed to evaluate the industrial use of this disposable residue as renewable energy source. Golden and Solo Sunrise cultivars presented lower fruit weight (391.92 and 590.32 g) compared to Formosa cultivar (1318.16 g) but a higher seed yield of 2.54 and 1.43% respectively against 0.61% of Formosa. The chemical composition of the seeds shown high protein content (23.58 to 25.46 g/100 g), fibers (16.07 to 19.19 g/100 g) and minerals (5.12 to 6.48 g/100 g) among the three cultivars with emphasis on Fe and P (104.18 mg/g and 634.12 mg/g) for the cultivars Golden Sunrise Solo cultivars. The oil content was $\pm 28\%$. The major component were oleic acid (69.78%, 70.13% and 72.04%) and palmitic acid (18.95%, 18.89% and 18.20%) respectively for Golden, Sunrise Solo and Formosa cultivars. The acidity index (1.0, 0.98 and 1.03), iodine index (71.30, 70.26 and 70.45) and saponification index (190.2, 190.14 and 189.98) were found from the three papaya variety. Methyl transesterification of the Golden oil was carried out by 0.5% basic catalysis, 1:8 molar ratio, 45°C temperature and the product was identified by TLC, GC-MS, IR and ^1H and ^{13}C NMR techniques. The yield of the methyl esters (92.07%), was gravimetrically determined according to the stoichiometry of the reaction. The kinetics of acid catalyzed methyl transesterification using the same oil was evaluated by TLC and the yield of esterification was determined by reducing the acidity index of the reaction medium. The reaction medium used and results found were: 1:9 molar ratio and 80°C temperature the acidity index was reduced from 28 to 3.31 and 3.12 mg KOH/g sample, yielding of 88.18% and 88.86% respectively, at 1.0 and 1.4% catalyst after 8 hours of reaction. In a second stage of the reaction after 2 hours, the acidity index were 1.8 mg KOH / g (1.0% of catalyst) and 1.6 g KOH / g (1.4% of catalyst) with esterification maximum respectively 93.57 and 94.28%. The biodiesel obtained by basic catalysis showed 0.35 mg KOH / g acidity value, 0.88 g/cm³ density, 6.0 mm² / s kinematic viscosity, 1°C cloud point, -1°C flow point and 62.83 cetane number. The power generation consumption, in L / h, were 0.5837 (B100), 0.5806 (B50), 0.5814 (B20), 0.6122 (B10), 0.6225 (B5) compared to 0.6981 (diesel), indicating its high calorific power. Thermal stability studies showed that the initial temperature of mass loss in TGA (155 ° C) match with the temperature variation of enthalpy by DSC curve and the initial oxidative event shown in non-isothermal curve PDSC indicating superior thermo-oxidative stability comparing to Soybean biodiesel where similar thermal events begin at a temperature of 100 ° C. The oxidative stability (25 hours) was evaluated by Rancimat test. This result was confirmed by PDSC, where the variation of the baseline occurred at 54 minutes after reaching the temperature of the isotherm, at 110°C, and any other thermal event was observed during the entire period of the experiment (10 hours), indicating no oxidation reactions. The peroxide index was evaluated 58.4 meq / kg by using an oven (65 °C) for a period of 25 days, showing a high stability if compared with the sunflower oil biodiesel, which according to the literature and in the same procedures presented a peroxide index of 300 meq / kg in seven days. The rheological study showed a Newtonian behavior and an absolute dynamic viscosity of $5.3 \pm 9.1 \cdot 10^{-5}$ m.Pa.s.

Keywords: papaya seeds, oil, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda mundial de combustíveis líquidos, o aquecimento global, a segurança energética e a política para promover o desenvolvimento nos campos agrícola, social e energético são pontos que abrem novas áreas de interesse e oportunidades para pesquisas e desenvolvimento na Academia e na Indústria, pois são as forças motrizes as responsáveis pelo renovado interesse na produção de combustíveis não derivados do petróleo que são poluentes e não renováveis. Dentre os combustíveis derivados da biomassa destaca-se o biodiesel, uma nova fonte alternativa de energia que pode ser obtido de diversificadas matérias graxas de origem animal ou vegetal, além de ser renovável, não tóxico, biodegradável sendo considerado como uma das alternativas na substituição do óleo diesel em motores de ignição por compressão.

Biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos, desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. Tradicionalmente, é produzido mediante a transesterificação de triglicerídeos, usando-se geralmente catalisadores alcalinos, ou da esterificação de ácidos graxos livres. Neste último caso, os ácidos graxos livres são submetidos à reação direta com um álcool de quatro carbonos ou menos, na presença de catalisadores ácidos. Mais recentemente o uso de diversos catalisadores heterogêneos tem sido descrito na literatura (MARQUES, 2008).

É geralmente unânime admitir que as matérias primas para a produção do biodiesel podem incluir qualquer óleo vegetal disponível (refinado, semi-refinado, degomado, cru, e até alguns não comestíveis), óleo produzido por micróbios e óleo de fritura usado, inclusive gordura animal natural ou artificialmente hidrogenada, sebo bovino, banha, gordura de frango, óleo de peixe. Apesar disso, é de fundamental importância relacionar a estrutura química e os teores de cada uma das substâncias presentes à matéria- prima, pois estas não só refletirão nas propriedades físico-químicas do biocombustível, mas poderão afetar a queima do motor, a formação de depósitos no sistema de injeção e ainda o tipo e a quantidade de substâncias ou gases poluentes emitidos. Portanto, as características físico-químicas definem a qualidade do biocombustível, estão primariamente relacionadas com a matéria-prima de origem, com sua respectiva composição de ácidos graxos e, secundariamente, com o seu processo de obtenção e purificação (DABDOUB; BRONZEL, 2009).

A composição química dos diferenciados óleos tem sido objeto de revisão na literatura (AZAM ET AL., 2005; WINAYANUWATTIKUN ET AL., 2008), podendo servir

de base para uma análise preliminar, da viabilidade ou não do uso das matérias-primas, para a produção de um biodiesel que atenda completamente às especificações de qualidade. Atualmente a maior produção de biodiesel no mundo ocorre a partir de oleaginosas, como soja, canola e girassol.

É importante levar em consideração que os óleos vegetais competem como matérias primas, para a obtenção do biodiesel, com o uso de alimentos. Culturas de plantas oleaginosas não convencionais, nativas de regiões semi-áridas do Nordeste do Brasil, como pinhão manso, nabo forrageiro e mamona, têm sido investigadas na tentativa de aumentar a oferta do biodiesel e de reduzir os gastos na produção delas, considerando-se que estas oleaginosas não comestíveis desenvolvem-se em solos que não necessitam de muitos tratos culturais. Não obstante, até hoje, não foi investigado o aproveitamento do biodiesel obtido do resíduo de frutos, apesar de o Brasil ser um dos maiores produtores mundiais de frutas e de haver um enorme desperdício, tanto no trabalho do campo quanto durante a comercialização (IBRAF, 2009).

O mamão é um fruto consumido mundialmente. Cresce em todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo. O Brasil destaca-se como o segundo maior produtor mundial com uma produção anual de 1.811.535 toneladas no ano de 2007, segundo dados da FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAOSTAT, 2007). A maior parte da produção fica para o consumo interno (86,5%) e apenas o fruto é aproveitado. O resíduo (as sementes) são totalmente descartadas, apesar de apresentarem um teor considerável de óleo: (25%), (22,45%) e (30,78 %) de acordo, respectivamente, com Winayanuwattikun et al. (2008), Silva, et al. (2007) e Puangsri et al. (2005). A investigação da composição de ácidos graxos de ácidos do óleo de sementes por Winayanuwattikun et al. (2008), demonstrou que óleo de sementes de mamão apresentava um elevado teor em ácido oléico (72,91%), com um percentual razoável de ácidos graxos saturados em torno de 21,56% e com apenas de 5,12% de ácidos graxos poliinsaturados. Estes dados são indicativos de que o aproveitamento desse óleo na síntese do biodiesel resultará em um produto de alta qualidade, quando for comparado com outras fontes de biodiesel atualmente usadas em razão do elevado teor de ácido graxos monoinsaturados e baixo teor de poliiinsaturados e de um teor aceitável de ácidos graxos saturados que irá conferir a este produto excelentes propriedades físico-químicas, tais como: viscosidade, índice de iodo, índice de saponificação, e, por consequência, elevado índice de cetano e calor de combustão e estabilidade oxidativa.

A agricultura energética desponta no cenário mundial como uma grande oportunidade para promover profundas mudanças no agronegócio brasileiro. Existe a grande necessidade de se aproveitar os resíduos agrícolas vegetais não utilizáveis como fonte de matéria-prima barata para novos processos tecnológicos e como fonte de energia ou como fonte alternativa de alimentação. Por tal razão, este trabalho teve como principal objetivo o de avaliar a taxa de conversão do óleo bruto de sementes de mamão em ésteres metílicos (biodiesel), caracterizá-lo segundo parâmetros físicos e químicos, e avaliar sua qualidade quanto ao consumo em motor a diesel e estabilidade termoxidativa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MAMÃO (*Carica papaya* L.)

2.1.1 Origem, classificação botânica e cultivo

O mamoeiro, *Carica papaya* L., é originário do continente americano e encontra-se amplamente cultivado e consumido em vários países nas regiões tropicais e subtropicais. Possui frutos aromáticos, ricos em vitamina C, recomendados em dietas alimentares pelo seu valor nutritivo e digestivo.

O cultivo do mamoeiro destina-se basicamente para a produção de frutos visando seu consumo como fruta fresca, tanto no mercado nacional como no internacional. Entretanto, vários produtos ou subprodutos podem ser obtidos a partir dos frutos ou da planta de mamoeiro, como por exemplo, doces, compotas, geléias, néctar e papaína, os quais, infelizmente, muito pouco, são explorados.

O cultivo do mamoeiro no Brasil, além de sua grande importância econômica, deve ser ressaltado o aspecto social, como gerador de emprego e renda, absorvendo mão de obra durante o ano todo, pela constante necessidade de manejo, tratamentos culturais, colheita e comercialização, efetuadas de maneira contínua nas lavouras, além dos plantios serem renovados, em média, a cada três anos (BENASSI, 2006).

Na última década, o cultivo mundial de mamão registrou acréscimo, tanto na produção, quanto na área colhida. Em 1995 a produção mundial foi de 4.556.497 toneladas, numa área colhida de 269.851 hectares, enquanto que, no ano de 2005 a produção foi de 6.810.727 toneladas em uma área colhida de 387.467 ha, representando um incremento de 49,5% na produção e cerca de 43,6% na área colhida (FAO, 2007).

Atualmente, seu cultivo é verificado em mais de cinquenta países, sendo os maiores produtores mundiais, em ordem decrescente: Índia, Brasil, México, Nigéria, Indonésia, Etiópia, Congo, Peru, Venezuela e China (FAO, 2007). O Brasil ocupa a segunda posição mundial e apenas em 2003 a sua produção em toneladas foi de 1.714.590 contra 1.692.100 da Índia maior produtor mundial deste fruto (FAO, 2003). No entanto, em rendimento por ha a produção brasileira é de 52 t/ha contra 34,4 t/ha da Índia cuja área colhida é de 80.300 hectares ou 2,3 vezes maior que a área colhida no Brasil, onde sua produção concentra-se fortemente nos Estados da Bahia e do Espírito Santo. Os dois estados produzem, em conjunto,

mais de 85% de todo o mamão brasileiro. A Paraíba é o quinto estado na produção nacional com uma participação de 1,97% da produção total (IBGE, 2007).

As tabelas 2.1(a) e 2.1(b) demonstram respectivamente os estados brasileiros de maior produtividade e a posição do Brasil no cenário dos maiores produtores mundiais em 2007.

Tabela 2.1 (a) – Produção brasileira de mamão em 2007

<i>Estado</i>	<i>Área colhida (ha)</i>	<i>Produção (t)</i>	<i>Rendimento (t/ha)</i>
Bahia	15.756	863.828	54,83
Espírito Santo	8.201	646.273	78,80
Rio Grande do Norte	1.712	89.203	52,10
Ceará	1.817	79.556	43,78
Paraíba	868	28.027	32,29
Outros	6.245	104.648	16,29
<i>Brasil</i>	34.779	1.811.535	52,09

Fonte: IBGE – Produção Agrícola Municipal, 2007

Tabela 2.1 (b) – Principais países produtores mundiais de mamão em 2007

<i>País</i>	<i>Produção (t)</i>	<i>Área colhida (ha)</i>	<i>Rendimento (kg/ha)</i>
Índia	2.685.900	80.300	33.448
Brasil	1.811.540	34.779	52.087
México	919.425	20.946	43.895
Nigéria	765.000	92.500	8.270
Indonésia	621.524	7.000	88.799
Etiópia	260.000	12.500	20.800
Congo	219.840	13000	16.911
Peru	157.771	11.043	14.286
Venezuela	132.013	7.107	18.575
China	117.914	5.686	20.738

Fonte: FAO/ FAOSTAT, 2007

A figura 2.1 a seguir, ilustra o percentual de produção de cinco estados brasileiros que apresentam destaque no cultivo do mamão.

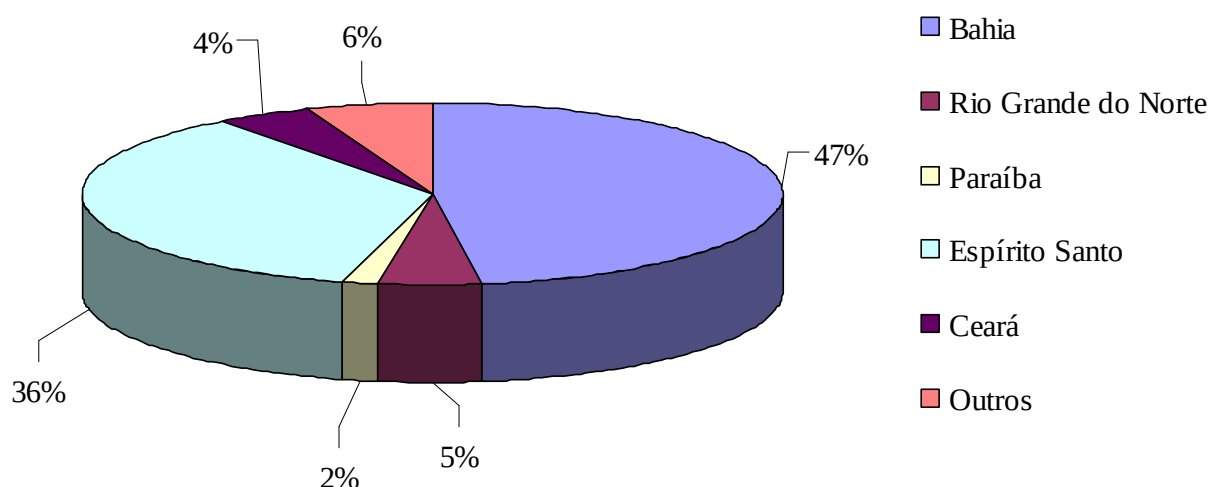


Figura 2.1 – Principais estados brasileiros produtores de mamão

2.2 CULTIVARES

As mais exploradas no Brasil são do grupo Solo por exemplo: Sunrise Solo e Improved Sunrise Solo CV 72/12, Golden e Formosa. As principais características físicas dos frutos das respectivas cultivares, de acordo com artigo técnico da EMPRABA (2010), estão descritas a seguir.

- **Sunrise Solo**

O fruto desta cultivar é mais conhecido como mamão Havaí devido a sua origem. Os frutos têm a forma de pera, com peso médio de 500 g. Possui polpa vermelha alaranjada de boa qualidade e cavidade interna estrelada. A produção começa entre oito a dez meses após o plantio, produzindo em média 40 t/ha/ano.

- **Improved Sunrise Solo CV. 72/12**

Também conhecido como mamão Havaí, porém com produtividade menor que a do Sunrise Solo. Produz frutos com formato periforme a ovalado, pesando em média 450 g, com polpa vermelho-alaranjada, de boa qualidade, boa resistência ao transporte e maior resistência ao armazenamento. A produção começa a partir do nono mês de plantio.

- **Golden**

É uma mutação do Sunrise solo, desenvolvido em laboratório. Tem características na casca similares ao Sunrise solo, no entanto apresenta maior vida de prateleira que o Sunrise solo.

- **Formosa**

É um híbrido de origem chinesa com frutos pesando entre 800 a 2500 g. A polpa é amarela ou avermelhada, com produção acima de 70 t/ha/ano.

2.3 SEMENTES

2.3.1 Rendimento por fruto

De acordo com Allan (1969), um único fruto pode produzir 1000 sementes ou mais. Frutos com menos de trezentas sementes, geralmente não são comerciais e quanto mais sementes contém, maiores são em tamanho. Um mamão de 1500 a 2000 g, possui cerca de 800 a 1000 sementes que pesam de 20 a 25 g, enquanto que os da variedade solo pesando de 500 a 1000 g contém de 100 a 300 sementes que pesam de 2,5 a 2,7g.

Nagao e Furutani (1986) estudaram relação entre o peso das sementes e a germinação em uma cultivar de mamão do grupo Solo e observaram que, aproximadamente, 77% das sementes tinham peso maior que 12mg, sendo que 60,5%, pesando mais que 16mg. Os restantes 23% que pesavam menos de 12mg e que não apresentavam, visivelmente, nenhuma diferença em relação às sementes mais pesadas revelaram, após partidas que não possuíam o embrião normal.

Martins et al. (2005) determinaram o número e peso de 1000 sementes em base úmida extraídas de mamões do grupo Formosa classificados como comerciáveis ou de refugo. Neste estudo os autores verificaram que as sementes de mamão refugo estavam em menor número e peso que os mamões comerciáveis. O número de sementes de mamão refugo, obtidas de frutos de tamanho exageradamente grande, médio ou pequeno, de forma aleatória foi de 466,2, valor 25% menor que o de mamão comercial que apresentou de 613 sementes. As sementes foram classificadas como pesadas e intermediárias e pesaram respectivamente 19,23 e 19,19 mg. As sementes classificadas como pesadas apresentaram peso de mil

sementes significativamente superior em relação às sementes das classes intermediária e controle, porém, esses não diferiram entre si. De acordo com Martin et al. (2005), verificou-se menor número de sementes nos frutos do tipo refugo, provavelmente, em razão da maior quantidade de frutos de menor tamanho contidos na amostra. Para estes autores existe uma correlação entre o número de sementes no fruto e o seu tamanho final.

2.3.2 Composição química

As sementes de mamão caracterizam-se pelo alto teor de gordura e conteúdo em proteína como pode ser evidenciado na tabela 2.3.2 a seguir. De acordo com Jorge e Malacrida (2008), as sementes dos grupos Solo e Formosa, apresentaram semelhanças qualitativas e quantitativas quanto a sua composição química. Há diferenças quantitativas significativas na composição química de sementes verdes e maduras, principalmente em relação aos teores de lipídios e fibras, de acordo com Silva et al. (2007). Pereira (1985), descreveu teores de lipídios elevados para as variedades Formosa e Solo mesmo tendo as sementes apresentado um teor residual de umidade de respectivamente 12,3 % e 13,2%.

Tabela 2.3.2 – Composição química das sementes de mamão

Composição	Jorge e Malacrida (2008)		Silva et al. (2007)		Pereira (1985)	
	Solo	Formosa	C. papaya Verde *	C. papaya Maduro *	Formosa	Comum
Umidade	8,4	8,6	14,29	13,2	12,3	13,2
Proteínas	26,6	25,3	19,22	17,90	26,73	24,42
Lipídios	25,8	27,5	22,45	17,97	30,52	29,59
Cinzas	7,5	7,8	7,10	6,97	7,70	8,78
Fibras	29,2	28,2	14,58	28,89	19,90	20,80
Carboidratos	1,8 ▪	2,8 ▪	22,45	17,97	2,76	3,12

* Grupo não especificado

▪ Pela diferença

O teor em óleo das sementes de mamão em geral é superior ao de algumas sementes oleaginosas como soja e algodão cujos teores estão em torno de 18 a 20% (MORETTO; FETT, 1989). As variações no teor de óleo e na composição centesimal de uma forma geral

estão relacionadas com a cultivar estudada, condições edafoclimáticas da região onde o mamoeiro foi cultivado e umidade residual da semente no momento da extração do óleo.

2.3.3 Óleo de semente de mamão

2.3.3.1 Propriedades físico-químicas x composição em ácidos graxos

As propriedades físico-químicas de um óleo vegetal são de grande importância na avaliação prévia do estado de conservação, estabilidade do óleo vegetal e composição de ácidos graxos os quais tem uma influência significativa nas características do produto derivado deste óleo como é o caso do biodiesel, em que propriedades como viscosidade, índice de cetano, fluidez e calor de combustão podem ser preditas pela análise anterior de alguns parâmetros fundamentais na qualidade do biodiesel.

Os índices de acidez e de peróxido são parâmetros físico-químicos essenciais na avaliação de estado de conservação do óleo enquanto, os índices de iodo e saponificação respectivamente para predição da composição e peso médio dos ácidos graxos.

A determinação da composição de ácidos graxos de um óleo vegetal é também um dado muito importante porque ela deve ser compatível ao objetivo de uso industrial da matéria-prima. Portanto para que um óleo vegetal possa ser utilizado como alimento e/ou como combustível (biodiesel) deverá conter um teor adequado de ácidos graxos saturados e insaturados que permitam atender as especificações tanto da indústria alimentícia quanto a de biocombustíveis.

De acordo com o Codex Alimentarius (1989), os ácidos graxos saturados palmítico e esteárico não deveriam ultrapassar valores percentuais de respectivamente de 16 e 6,5% para evitar riscos para a saúde. No entanto, os estudos demonstram que os ácidos palmítico e mirístico tem um potencial bem maior em elevar as concentrações séricas de colesterol do que o ácido esteárico porque este é convertido rapidamente em ácido oléico (DENKER, 1994).

Em se tratando da transformação óleo em biodiesel os teores em ésteres metílicos derivados dos ácidos palmítico e esteárico são os que mais fortemente limitam a qualidade do fluxo do biodiesel em relação as propriedades de fluxo. Os ácidos graxos polinsaturados melhoram as propriedades de fluxo, no entanto, são sensíveis a oxidação (KNOTHE ET AL., 2006). Em relação a indústria de alimentos os ácidos poliinsaturados de cadeia longa da série

ômega seis (ω 6) e ômega três (ω 3) como o linoléico e linolênico respectivamente além de conferirem um sabor agradável ao alimento em proporções balanceadas, são responsáveis pela redução do teor de colesterol “ruim” ou aquele ligado as lipoprotéínas da baixa densidade (LDL) e de triglicerídeos, mas que também quando o óleo é submetido a processos de fritura por tempo prolongado formam compostos oxidados que prejudicam a saúde (MONTEGOMERY ET AL., 1994).

O óleo considerado ideal pela indústria de alimentos com relação à manutenção da saúde é o óleo de oliva cuja composição é rica em ácido oléico, um ácido graxo monoinsaturado da série ω -9 cis, que além de ser mais estável que os ácidos linoléico e linolênico, polinsaturados, reduz o teor de colesterol de forma mais eficiente, porque possivelmente aumentam atividade dos receptores das LDL que carregam o colesterol ruim e não diminuem os níveis das lipoproteínas de alta densidade (HDL) que carregam o bom colesterol. (MATHERSON ET AL., 1996).

Os ácidos graxos majoritários do óleo de oliva são: o oléico, palmítico e esteárico presentes nos respectivos teores: 71,8, 12,1 e 2,7 % (NIEKERK; BURGER, 1985). Este óleo também seria muito bom para a síntese do biodiesel porque apresenta um teor total de ácidos graxos saturados de cadeia longa entre 16 a 18 átomos de carbono de 15,3% semelhante ao óleo de soja e um elevado teor de ácido graxo monoinsaturado 72,7%, representado majoritariamente pelo ácido oléico. Esta composição conferiria ao biodiesel de oliva, ótimas propriedades de fluxo, alto índice de cetano e maior estabilidade oxidativa que os óleos de soja, girassol e canola. No entanto, a matéria- prima para a produção deste óleo é restrita a algumas regiões da Europa e Oriente Médio sendo de elevado valor comercial e de emprego exclusivo da indústria alimentícia.

O óleo de mamão apresenta uma composição em ácidos graxos majoritários muito semelhante qualitativamente e quantitativamente ao óleo de oliva, sendo uma fonte de matéria-prima abundante tanto o aproveitamento do óleo para uso alimentício e/ou para a síntese do biodiesel. As propriedades físico-químicas por diversos autores estão apresentadas na tabela 2.3.3.1.

Tabela 2.3.3.1 – Propriedades físico-químicas do óleo da semente de mamão

AUTORES	ÍNDICE REFRAÇÃO	ÍNDICE ACIDEZ	DENSIDADE	ÍNDICE SAPONIFICAÇÃO	ÍNDICE IODO
Loesecke; Nolte (1937)	1,4666 (20°C)	3,05	0,9091 (20°C)	189,5	72,5
Asenjo; Goyco (1943)	1,4671 (20°C)	2,69	0,9133	199	65,3
Subrahmanyam; Achaya (1957) apud Badami ; Daulatabad (1967)	nd	4,0	1,4623 (25°C)	nd	68,3
Badami ; Daulatabad (1967)	nd	nd	nd	201	67,3
Strocchi et al. (1977)	1,4670 * (20°C) 1,4679 **	0,78 0,88	nd	187,2 185,2	68,8 70,4
Chan et al. (1978)	1,4627 (40°C)	2,22	0,9130 (25°C)	1,43	74,77
Pereira (1985) não publicado	1,4640 + (25°C) 1,4650) ++	1,02 + 0,98 ++	0,8982 + (25°C) 0,9002 ++	177,08 + 182,77 ++	77,80 + 81,9 ++
Marfo et al. (1986)	nd	1,84	nd	nd	74,8
Puangrsi et al. (2005)	nd	nd	nd	154,7 ± 2,3	66,0 ± 0,2
Winayanuwattikun et al. (2008)	nd	nd	nd	202	75,60

* Sementes secas a 50 °C

* Sementes secas a 110 °C

+ Mamão Formosa

++Mamão comum

nd: não determinado

Todas as propriedades físico-químicas dos óleos são influenciadas pela sua composição química que quando alterada por impurezas, adulterações ou por teores elevados de umidade e temperatura induzirá como conseqüência a modificações na densidade, índice de refração, acidez e índice de saponificação dos óleos.

A densidade de um óleo é uma propriedade físico-química que está relacionada com o tamanho da cadeia carbônica, as insaturações e a conformação dos ácidos graxos. Quando estão na conformação cis, há uma menor interação intermolecular e intramolecular com redução das forças de dispersão (London) entre as cadeias carbônicas apolares e com consequente aumento do espaço e o volume entre as moléculas levando a uma redução de sua

densidade. Do contrário, com a diminuição do número de insaturações, e da conformação cis, observa-se um aumento da densidade e da agregação das cadeias, devido o aumento das interações de Van der Waals.

A elevação da temperatura também reduz a densidade porque produz uma menor compactação das moléculas com dilatação do volume em razão do aumento da energia cinética. Portanto a densidade de um óleo, é uma propriedade físico-química que não somente o caracteriza mas permite identificar mudanças nas suas propriedades químicas.

O índice de refração é uma propriedade que também caracteriza e identifica pureza de uma substância. Ele decresce com aumento da densidade do meio, varia com a temperatura e para a maioria dos líquidos orgânicos usados, um aumento na temperatura de 1°C, causa uma diminuição em “*n*” (índice de refração da substância) de $3,5 \cdot 10^{-4}$ a $5,5 \cdot 10^{-4}$.

As densidades dos óleos variedades Formosa e Comum, determinadas por Pereira (1985) na temperatura de 25 °C foram respectivamente 0,8982 e 0,900. Asenjo e Goyco (1943) e Chan et al. (1978) reportaram respectivamente 0,9133 e 0,9130 empregando as mesmas condições analíticas. Loesecke e Nolte (1937) determinaram uma densidade de 0,9091, na temperatura de 20°C, resultado superior ao apresentado por Pereira (1985) na temperatura de 25°C mas inferior aos resultados divulgados por Loesecke e Nolte (1937) na mesma temperatura. Outra diferença muito significativa na densidade do óleo foi descrita por Subrahmanyam e Achaya, 1957 apud Badami e Daulatabad, (1967) uma densidade de 1,4623 na temperatura de 25°C. Estas diferenças estão relacionadas com o tipo de óleo obtido da semente de mamão estudado e sua composição em ácidos graxos.

Os índices de refração divulgados pela maior parte dos autores para a mesma temperatura foram bem semelhantes, mas os índices de refração divulgados por Pereira (1985) para os óleos de mamão das variedades solo e comum 1,4640 e 1,4650 respectivamente na temperatura de 25° C foram inferiores aos relatados respectivamente por Loesecke e Nolte (1937), Asenjo e Goyco (1943) (1,4666) e 1,4671) nas mesmas condições analíticas e superior ao relatado por Chan et al.(1978) : 1,4627 na temperatura de 40°C.

Os valores de índice de iodo, que é um parâmetro indicativo do grau de insaturação do óleo foram maiores na variedade solo (77,8) e comum (81,9) apresentados por Pereira, (1985), em sua dissertação, do que os publicados por outros pesquisadores: 72,5, Loesecke e Nolte (1937) ; 65,3, Asenjo e Goyco (1943); 68,3, Subrahmanyam e Achaya (1957) apud

Badami e Daulatabad, (1967); 68,8 e 70,41, Strocchi et al. (1977) ; 74,77, Chan et al. (1978); 74,8 Marfo et al (1986); 75,60, Winayanuwattikun et al. (2008).

As variações nos índices de iodo dos óleos divulgados demonstra que há uma predominância de ácidos graxos monoinsaturados, mas também que há uma diferença qualitativa e quantitativa entre os óleos de diversas origens.

Os índices de saponificação dos óleos das variedades solo e comum, descritos por Pereira, (1985) de respectivamente (177,08) e (182,77) são menores que os valores de 185,2 divulgado por Strocchi et al. (1977) e 201 por Badami e Daulatabad (1967), demonstrando que o peso molecular médio dos constiuintes ácidos graxos dos óleos das sementes destas duas variedades é maior do que os ácidos graxos dos óleos de semente, de mamão de outras origens.

O índice de acidez inicial de um óleo reflete o grau de conservação do óleo que está diretamente relacionado com a tecnologia empregada na coleta, limpeza, secagem, grau de umidade residual das sementes, tipo de processo extrativo do óleo e forma de armazenamento (MORETTO; FETT, 1989).

Pode-se observar na tabela 2.3.3.1 que este índice variou muito nas publicações de diversos autores em razão das diferenças na tecnologia de armazenamento das sementes e das diversas formas de obtenção e conservação dos óleos. Óleos obtidos por processos químicos apresentam um teor de acidez um pouco mais elevado que aqueles obtidos por prensagem a frio (MORETTO; FETT, 1989).

2.3.3.2 Composição de ácidos graxos

A composição de ácidos graxos dos óleos de mamão está descrita na tabela 2.3.3.2. Os ácidos graxos identificados pela maior parte dos autores apresentaram cadeias carbônicas entre 14 a 20 átomos de carbono.

Tabela 2.3.3.2 - Composição de Ácidos Graxos do Óleo de Mamão segundo Diversos

Autores

Ácidos Graxos	<i>Badami & Daulatabad (1967)</i>	<i>Chan et al. (1978)</i>	<i>Pereira (1985)</i>		<i>Puang Sri et al. (2005)</i>	<i>Winaynuwattikun et al (2008)</i>
			Solo	Comum		
C(12:0) láurico	0,4	0,13	-	-	-	0,26
C(14:0) mirístico	0,4	0,16	0,25	0,93	0,2	0,46
C(16:0) palmítico	16,2	15,13	15,93	13,82	13,9	17,12
C(18:0) esteárico	5,0	3,61	3,94	3,81	4,9	2,98
C(20:0) araquidônico	0,9	0,87	-	-	0,4	0,67
C(22:0) behênico	1,6	0,22	-	-	-	0,07
C(16:1) palmitoléico	0,8	-	tr	tr	0,2	0,45
C(18:1) oléico	74,3	71,60	75,73	77,57	76,8	72,91
C(18:2) linoléico	0,4	7,68	4,13	3,87	3,0	4,83
C(18:3) linolenico	-	0,6	-	-	0,2	-
C(20:1) eicosenóico					0,3	-

A análise da composição de ácidos graxos demonstra que os ácidos graxos saturados comuns a todas as investigações foram o mirístico, palmítico, esteárico e entre os insaturados o oléico e linoléico.

O ácido oléico, monoinsaturado, foi identificado como o majoritário em todas as publicações com um percentual variável entre 71,60 a 77,57 entre todos os ácidos graxos, seguido do ácido palmítico com um percentual variável entre 13,82 a 17,12 e do esteárico com teores entre 2,98 e 5,0%. O ácido linoléico também citado em todas as publicações esteve presente na maior parte delas em concentrações percentuais que variaram entre 3,0 e 4,83%, sendo reportado com um teor mínimo de 0,4% e máximo 7,68%

O teor dos ácidos graxos saturados majoritários e comuns a todas as publicações variou entre 18,56 a 20,56% enquanto que o teor dos ácidos graxos insaturados comuns a

todas as publicações ficou entre 74,7 a 81,49 sendo que o ácido oléico representou entre 95,2 a 99,5% desse total.

Entre os ácidos graxos não comuns estão o ácido linolênico, poliinsaturado citado por Chan et al. (1978) e Puangsri et al. (2005) e o ácido eicosenóico identificado exclusivamente por Puangsri et al. (1995). Os ácidos graxos saturados láurico e behênico e o palmitoléico monoinsaturado foram reportados por Badami et al. (1967), Chan et al. (1978) e recentemente por Winayanuwattikun et al. (2008).

Puangsri et al. (2005), fizeram um estudo comparativo dos resultados obtidos com composição de ácidos graxos do óleo de sementes de mamão, usando extração com solvente orgânico e com enzimas, e os resultados confirmaram que em relação a composição de ácidos graxos, o ácido oléico foi predominante com um percentual entre (75,9 a 76,8%), seguido do palmitico (12,8 a 13,9%), esteárico (4,4 a 4,9%) e linoléico (3,0 a 3,3%), não havendo diferença significativa entre a composição de ácidos graxos do óleo extraído usando solvente e enzimas. Os principais triacilgliceróis foram sn-glicerol-oleil-oleil-oleil, 44,1%) 1-palmitil-dioleil glicerol + estearil-oleil-linoleil glicerol (30,2%).

2.4 APROVEITAMENTO INDUSTRIAL

Até o presente momento não há o aproveitamento industrial da semente ou de seus subprodutos porque não há estudos toxicológicos sobre a presença de fatores anti-nutricionais ou presença conclusiva de substâncias tóxicas.

Os estudos toxicológicos demonstraram a presença de um glicosinolato volátil benzilisotiocianato (BITC) em todo fruto verde que diminui a proporção que o fruto amadurece concentrando-se nas sementes maduras. Esta substância apresenta ação antifúngica (ROJAS TRONCOSO ET AL., 2005), antihelmíntica (KERMANSCHAI ET AL., 2001) e atividade anticancerígena mesmo em concentrações $\leq 10\mu\text{M}$ (KUANG; CHEN, 2004 apud LEE; CHO, 2008).

Chan et al. (1978) reportou um teor de BITC no óleo de 0,56% m/m, mas o autor não descreve a metodologia usada nesta determinação.

Matsui (1980) apud Pereira (1985) observou que ratos alimentados com óleo cru apresentavam intoxicação aguda e morriam e os alimentados com óleo refinado nada sofriam concluindo que produto tóxico teria sido eliminado no processo de refinação. No entanto,

ficou uma lacuna quanto ao composto e concentração que poderia estar causando a intoxicação.

2.5 BIODIESEL

O termo biodiesel pode ser definido como combustível renovável produzido por reações catalíticas de transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta. A síntese consiste na transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo RO. presente no éster original, por outro grupo semelhante proveniente de um álcool na presença de um catalisador ou não (condições supercríticas), para dar origem à glicerina e a mono-álquil ésteres (MARQUES, 2008).

O art 2º da resolução nº7/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define: – biodiesel – combustível composto de álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e ou gorduras animais” (ANEXO).

Na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN 14214 e nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D. No Brasil o mesmo é feito através da resolução ANP 07/2008 (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

2.5.1 Histórico

Data de 31 de agosto de 1937, o depósito realizado pelo pesquisador belga Charles George Chavanne, da patente “*Procédé de transformation d’huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*” visando a transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa, descrevendo claramente na reivindicação nº 15, a idéia da utilização dos mesmos como combustível para motores de combustão interna. Nessa patente, e em outro artigo posterior do mesmo autor, apud Daubdoub e Bronzel (2009), foi descrita a transesterificação do óleo de palma africana (dendê) com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador.

Estes trabalhos são um marco na história dos biocombustíveis líquidos e, em particular, na do biodiesel, porém, têm sido sistematicamente esquecidos, quando não omitidos, na literatura recente. Esse combustível, hoje poderia ser chamado de “óleo de

Chavanne” em homenagem ao autor da brilhante idéia que fez possível a rodagem do primeiro ônibus “movido a biodiesel” já em 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica, mas que, no entanto, passaria a ser chamado de biodiesel, apenas a partir de artigo publicado em 1988 por Wang apud Dabdoub e Bronzel (2009).

O desenvolvimento da reação de transesterificação de óleos vegetais com um álcool como o metanol ou etanol, sob catálise alcalina, foi registrado em vários artigos e patentes nas décadas de 40 e 50. Apesar dos estudos de Chavanne citarem o uso desses ésteres como combustível, as referidas patentes destacam os processos inventados, com outras finalidades como, por exemplo, para o uso da glicerina (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

2.5.2 Matérias-primas para produção de biodiesel

Embora seja claro que avanços tecnológicos significativos ainda devam ser alcançados para transformar o biodiesel em um produto realmente sustentável e economicamente competitivo, devemos considerar que na atualidade isso ainda não acontece, pois a despeito dos impactos ambientais, sociais e outros altamente favoráveis que a produção, comercialização e o uso do biodiesel podem provocar, a viabilidade econômica do mesmo é freada pelos altos preços das matérias-primas oleaginosas em maior extensão do que por limitações tecnológicas ou do processamento (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Esta análise mostra uma grande necessidade e, portanto, uma oportunidade de pesquisa e desenvolvimento no campo acadêmico e industrial na busca pelo recurso natural mais adequado e disponível em larga escala para a produção de biodiesel. É importante levar em consideração que os óleos vegetais como matérias-primas para biodiesel competem com o uso como alimentos e no setor químico, além da quase inexistência de experiência agrônoma com a maioria das oleaginosas, o que exige investimentos em estudos de impactos socioeconômicos e em pesquisas agrônomicas (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

A composição química de alguns óleos tem sido objeto de revisões na literatura, podendo servir de base para uma análise preliminar sobre a viabilidade ou não do seu uso como matéria-prima para a produção de um biodiesel que atenda completamente as especificações de qualidade (PINTO ET AL., 2005, REDÀ ; CARNEIRO, 2007).

Os fatores importantes e que deverão nortear as pesquisas, os avanços e, consequentemente, o sucesso do biodiesel no que diz respeito à escolha da matéria-prima são: composição química do óleo extraído da fonte em questão; elevado rendimento energético por unidade de área; produção abundante de óleos a custos reduzidos (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Muitas publicações recentes na literatura descrevem a produção de biodiesel das mais diversas fontes e plantas. Porém, os pesquisadores têm focado a sua atenção na transesterificação ou na esterificação desses materiais para, posteriormente, determinar se as propriedades físico-químicas do biodiesel (metílico ou etílico) obtido a partir de determinada matéria-prima se enquadram ou não dentro dos parâmetros estabelecidos nas normas de qualidade ASTM D 6751, EN 14214, ANP 07/2008 (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

A maioria absoluta desses artigos usam catalisadores clássicos como NaOH ou H_2SO_4 para transesterificar ou esterificar essas “novas matérias-primas”, o que não está relacionado com nenhum desenvolvimento científico-tecnológico da produção da matéria-prima nem do processo produtivo do biodiesel, mas com a simples preparação do biodiesel e a determinação de alguns dos seus parâmetros físico-químicos. Exemplo disso são artigos que têm empregado óleo cru de peixes marinhos ou plantas como a karanja, o Tucum e outras que, apesar de conhecidas, não têm produção comercial como é o caso do óleo de seringueira, da semente do tabaco e ainda algumas que têm produção de óleo marginal em termos de oferta no mercado, como é o caso do gergelim. Porém, a necessidade real é poder contar com matérias-primas abundantes, baratas e de composição química adequada que permitam atender os parâmetros de qualidade do biodiesel em termos físico-químicos. Estes parâmetros estão muito bem definidos técnica e cientificamente, o que permite ao químico prever se uma determinada matéria-prima é apropriada ou não para a produção de um biodiesel que atenda os parâmetros de qualidade desejados, baseando-se na sua composição química (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Neste sentido, conhecer a composição química detalhada do óleo ou gordura, seja qual for a sua origem, é muito mais importante do que simplesmente realizar a transesterificação em escala de laboratório como tem acontecido na literatura. Isto porque a qualidade (características físicas e químicas) do biodiesel obtido é função direta da composição química do óleo ou gordura usado como material de partida. (DAUBDOUB ; BRONZEL, 2009)

2.5.3 Interferentes da transesterificação presentes na matéria-prima

- **Água e ácidos graxos livres**

São prejudiciais à reação de transesterificação sob a grande maioria das condições reacionais e processos conhecidos (enzimáticos, alcalinos, ácidos, sejam homo ou heterogêneos). Portanto, a remoção dessas substâncias é muito importante antes da transesterificação.

No caso de existir um catalisador compatível com a presença de água, ela ainda terá que ser removida durante o refino do biodiesel que deverá conter no máximo 500 ppm (0,05%) de água para o seu uso como combustível. Se o catalisador for compatível com a presença de ácidos graxos, mas não é capaz de promover a esterificação dos mesmos, esses AGLs deverão ser removidos posteriormente durante o refino do biodiesel, pois o limite máximo de 0,5 mg KOH/g precisa ser atendido (DAUBDOUB; BRONZEL,2009).

- **Fosfolipídeos**

Comumente chamados de gomas, devem ser removidos antes da transesterificação, pois podem consumir o catalisador impedindo que a transesterificação seja completa, além de promover a formação de emulsões comprometendo a separação de fases ésteres/glicerina e principalmente ésteres/água.

Embora o uso de maiores quantidades de catalisador (se alcalino) permita a transesterificação completa, se as gomas estiverem presentes no biodiesel, as fases sofrerão emulsificação durante a lavagem, o que forçaria a realização de degomagem do biodiesel. Além disso, o teor de fósforo no biodiesel deve ser inferior a 10 mg/kg. (DAUBDOUB; BRONZEL,2009).

- **Ceras**

Embora as ceras não sejam reguladas nas especificações de qualidade, influenciam na formação de precipitados e sobrenadantes, além de influenciar a temperatura do ponto de névoa.

Óleos como o de girassol, amendoim, arroz e algodão de acordo com Daubdoub e Bronzel (2009), podem apresentar esse tipo de situação caso as ceras não sejam removidas através do refino do óleo. Em alguns óleos como o de jojoba é muito comum encontrar ésteres cera com cadeias hidrocarbônicas entre 38 e 44 átomos de carbono (de C38:2 a C44:2).

No biodiesel do óleo de arroz pode ser encontrado o lignocerato derivado do ácido lignocérico (C24:0) embora em percentuais ao redor de 0,35-0,55%. No caso do biodiesel metílico de amendoim observou-se, em trabalho que o ponto de névoa medido através da norma ASTM D 2500 foi de 21 °C. Este fato foi atribuído à presença do ácido behênico (C22:0) em 4% e lignocérico (C24:0) em 3% na sua composição. Ambos foram identificados por CG/MS após serem concentrados por esfriamento a 12 °C, seguido de centrifugação e separação do sólido (a frio) do sobrenadante (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

2.5.4 Perfil de ácidos graxos na composição química da matéria-prima

O conhecimento da influência do perfil de ácidos graxos é necessário para entender porquê nem todas as espécies que produzem óleos vegetais servem como matérias-primas para biodiesel, e atendam as normas ou padrões de qualidade.

Uma dessas características é o número de cetano (NC), responsável pela ignição e queima do combustível de forma eficiente ou em uma maior potência. Este será maior de acordo com o aumento do grau de saturação do biodiesel. Para evitar que o NC muito alto resulte em um PN e em um PEFF inadequados, as normas americanas (ASTM D 6751 PS121-99) têm limitado o NC ao valor máximo de 65 (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

- **Ácidos graxos saturados**

Pela especificação ASTM PS 121-99, o biodiesel deve ser composto por ésteres de cadeias hidrocarbônicas entre C12 e C22. A planta de origem indiana *Ximenia americana* linn que contém 50% de óleo vegetal com índice de iodo 76 e número de cetano 61,4, aparentemente, seria uma excelente opção para a produção de biodiesel. Porém, ao se analisar a composição química do óleo observa-se a presença de 15,2% de ácido cerótico (C26:0) e 14,6% de ácido de ximênico (C22:4), permitindo concluir que os mono-ésteres derivados não se enquadrariam na definição de biodiesel não só pelas cadeias maiores do que C22, mas

também porque não atenderiam à especificação de 90 a 95% do limite do ponto de ebulição estar abaixo de 360 °C como especificado na norma ASTM D 6751 e outras especificações de qualidade para B100. Os biodieseis mais comuns como o de soja, canola, dendê, girassol e outros com cadeias hidrocarbônicas de C16 a C18 têm pontos de ebulição na faixa 330-357 °C, atendendo facilmente às especificações. Além disso, ésteres monoalquílicos de ácidos graxos com cadeias hidrocarbônicas acima de C20, assim como cadeias saturadas de C16 (palmítico) e C18 (esteárico), têm uma tendência maior a se solidificarem a baixa temperatura do que as cadeias de até 18 carbonos com uma ou mais insaturações podendo, portanto, tornar o biodiesel impróprio para o uso em climas frios. Essa característica (tendência a solidificar-se) é medida através do ponto de névoa (PN), mas o ponto de entupimento do filtro a frio (PEFF) também pode ser usado (KNOTHE ET AL., 2006, DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

As cadeias saturadas em contrapartida têm a vantagem de apresentar uma maior estabilidade à auto-oxidação fazendo com que parâmetros de estabilidade à oxidação, sejam atendidos mais facilmente do que no caso da presença majoritária de cadeias insaturadas ou poli-insaturadas. Da mesma forma, o índice de iodo também será mais baixo, ajudando no cumprimento do limite máximo de 120 g I₂/100 g de amostra. (KNOTHE ET AL., 2006 DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

O ponto de névoa não elimina a possibilidade de uso dos ésteres obtidos a partir de óleos com cadeias saturadas (C16 e C18) serem utilizados na produção de biodiesel, mas limita seu uso em forma pura ou em misturas maiores que B20 apenas a climas tropicais. Exemplo disso são os biodieseis de palma africana (dendê) e sebo (bovino). A disponibilidade destas matérias-primas, apesar da desvantagem do ponto de névoa, tem levado cientistas, técnicos e engenheiros a procurar um equilíbrio das características físico-químicas para o biodiesel produzido (KNOTHE ET AL., 2006, DABDOUB; BRONZEL, 2009).

- **Ácidos graxos insaturados**

A presença de cadeias insaturadas ameniza a possibilidade de gelificação ou solidificação do biodiesel e, portanto, o PN e o PEFF serão um inconveniente menor em climas frios. (KNOTHE ET AL., 2006).

O aumento do teor de ácidos graxos, com uma, duas, ou mais duplas ligações aumenta o grau de insaturação total do biodiesel que nas especificações de qualidade é

medido pelo índice de iodo, limitado a 120 g I₂/100 g óleo para uso veicular e 130 g I₂/100 g para óleo de aquecimento, de acordo com as especificações européias. Estes limites estão baseados no fato da presença de posições alílicas (CH₂ vizinhos às duplas ligações) reagirem com o oxigênio atmosférico por via radicalar, formando peróxidos que se decompõem dando origem a compostos de cadeia carbônica menores como, por exemplo, aldeídos. O maior problema decorrente da decomposição dos peróxidos é a possibilidade de reação dos radicais livres com os sítios insaturados através de ligações cruzadas, dando origem a materiais poliméricos que causariam depósitos nos sistemas de injeção dos motores, os bicos injetores, ou promovendo o travamento do cabeçote da bomba de injeção de combustível (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

A tendência à polimerização é mensurada nas especificações EN 14214 e ANP 07/2008 através do método Rancimat que indica maior ou menor estabilidade à oxidação. Porém, outro fator de suma importância em relação à estabilidade à oxidação está relacionada mais uma vez com a composição química do óleo vegetal usado como matéria-prima. A presença de teores elevados de ácido linolênico (C18:3) ou ácidos graxos com quatro ou mais insaturações no óleo resultará em uma tendência muito elevada a se oxidarem em função da presença de posições metilênicas bis-alílicas, que são muito mais reativas do que os metilenos alílicos mencionados (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Em função disso, na norma EN 14214, os teores de ácido linolênico são limitados a no máximo 12% e poli-insaturados com mais de 4 duplas ligações a no máximo 1%, fato que limita o uso de certas matérias-primas para a produção de um biodiesel com a qualidade exigida (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Um exemplo de óleo inapropriado é o de alguns peixes marinhos que contêm elevados teores de ácidos graxos Omega-3 poli-insaturados, como o docosa-hexaenóico (DHA, C22: 6). Plantas também apresentam limitações nesse sentido, como é o caso da *Swietenia maha goni* Jacq. de origem indiana que apesar do conteúdo de óleo nos seus frutos ser de aproximadamente 50%, o mesmo não é adequado para a produção de biodiesel, mesmo apresentando índice de iodo de 94 e número de cetano de 52, uma vez que o conteúdo de ácido linolênico (C18:3) na sua composição química é extremamente alto. Um óleo mais familiar com características similares é obtido das sementes da seringueira que contêm de 40 a 50% de óleo vegetal em massa, apresentando uma cor marrom quando bruto. Este óleo foi transformado em ésteres metílicos pela combinação da esterificação e da transesterificação. Os autores desse trabalho descrevem que muitos parâmetros físico-químicos se enquadram

nas especificações ASTM D 6751, embora a composição química em termos de ácidos graxos mostre um conteúdo de 80,5% de componentes insaturados (C18:1, C18:2, C18:3), dos quais 16,3% correspondem ao ácido linolênico (C18:3). Estes autores não levaram em consideração o limite máximo de 12% exigido na norma europeia EN 14214, nem determinaram o índice de iodo que pela composição química apresentada deverá ser superior a 140 g I₂/100 g de amostra. A estabilidade à oxidação, que com certeza ficará altamente comprometida, também não foi determinada (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

A composição química em ácidos graxos e os teores individuais de cada um destes influenciarão também em outros parâmetros, porém de forma menos crítica, como é o caso da viscosidade e da densidade. Estes parâmetros avaliados no produto final (biodiesel) sofrerão maior influência ainda, caso outras substâncias como mono, di, triglicerídeos e glicerina livre estejam presentes.

No caso das algas, muitas especulações têm surgido quanto às suas potencialidades na produção de biodiesel. Existem composições químicas descritas para algumas delas que indicam a presença de até 55,3% de ácido linolênico (C18:3), como é o caso da *Spirulina platensis* (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Espécies como a *Chlorella kesslen*, *Chlorella vulgaris* e *Scenedemus obliquus* produzem elevados teores de ácidos graxos insaturados, e em particular poli-insaturados, quando cultivadas na presença de dióxido de carbono. Esses resultados indicam que esses óleos têm elevada tendência à oxidação (polimerização), não sendo apropriados à produção de biodiesel (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Alguns artigos que descrevem resultados laboratoriais ou teóricos têm indicado que muitas microalgas possuem a capacidade de produzir quantidades consideráveis de triglicerídeos, podendo variar de 20 a 50% do peso da célula seca. Esses cálculos teóricos, de forma entusiasta, indicam que poderia ser obtido o equivalente de até 30.000 L de óleo por hectare. Porém, os rendimentos obtidos até o presente são de no máximo 10 ou 20% desse máximo teórico. Os triglicerídeos produzidos por essas algas podem, ainda, ter a sua composição química modificada em teores de ácidos graxos, de acordo com fatores como as condições de crescimento fototrópicas (intensidade de luz, temperatura) e/ou heterotrópicas (suplementação ou restrição de determinadas substâncias químicas que influenciam o metabolismo, além de aumentar o volume de óleo produzido (DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

Neste sentido, o uso de ferramentas biotecnológicas que ajudem a modificar a composição e os teores dos ácidos graxos produzidos por uma determinada planta, melhorando a sua aplicabilidade e desempenho, deverá ser uma das linhas de pesquisa e desenvolvimento que poderá ajudar a facilitar um uso mais extensivo e economicamente viável do biodiesel.

Um exemplo da tentativa de buscar um óleo de soja de composição ideal que atendesse simultaneamente as necessidades da indústria alimentícia e de combustíveis minimizando os custos da segregação dos grãos foi estudado por alguns pesquisadores para obtenção de um biodiesel de ótimas propriedades físico-químicas (KNOTHE ET AL., 2006).

O ideal, consistiria em obter um óleo com uma composição equilibrada em ácidos graxos saturados palmítico e esteárico, que não ultrapassasse os limites máximos estabelecidos pelo Codex Alimentarius, e, simultaneamente, não limitasse a qualidade de fluxo do biodiesel. Da mesma forma, o teor de ácidos graxos insaturados deveria ser controlado, para que produzissem benefícios a saúde, sabor adequado aos alimentos e estabilidade oxidativa. Assim, de acordo com Bringe apud Knothe et al. (2006), este óleo deveria conter um teor máximo de aproximadamente 24% de ácidos graxos poliinsaturados.

Um biodiesel sintético foi preparado a partir da mistura de ácidos graxos puros e submetido aos testes de fluxo a frio e testes de qualidade de ignição (IQT) para determinação do número de cetano em comparação ao obtido do óleo de soja convencional (controle) do óleo de soja de composição geneticamente modificado (produzido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA) A composição em ácidos graxos do óleo convencional, produto do USDA e óleo desejável e os resultados das propriedades de fluxo a frio e número de cetano destes biodieséis estão nas tabelas 2. 5.4 e 2.5.4.1.

Tabela 2.5.4 – Composição de um óleo de soja típico (controle) modificado e o ideal (meta)

<i>Ácido graxo</i>	<i>Controle</i>	<i>Produto</i>	<i>Meta</i>
	<i>(%)</i>	<i>USDA</i>	<i>(ideal)</i>
C18:1	21,8	31,5	71,3
C18:2	53,1	52,7	21,4
C18:3	8,0	4,5	2,2
C16:0	11,8	5,2	2,1
C18:0	4,6	4,1	1,0
Outros	0,7	2,0	2,0

Fonte: Knothe et al.(2006)

Tabela 2.5.4.1 – Propriedades de fluxo a frio e número de cetano entre os biodieséis

<i>Amostra</i>	<i>PN</i>	<i>PF</i>	<i>PEFF</i>	NC
Biodiesel controle	2	-1	-2	45
Biodiesel USDA	-4	-6	-10	46,5
Diesel	-11	-18	-17	51
Biodiesel sintético	-18	-21	-21	55,43

Fonte: Knothe et al.(2006)

Estes resultados sugeriram que as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de composição ideal puderam ser comparáveis ao ou ainda superiores ao diesel de petróleo.

O abaixamento do teor de gorduras saturadas do biodiesel de 15 para 10% causou um efeito relativamente pequeno sobre o ponto de névoa, quando comparado a 3,5%.

O número de cetano obtido com o biodiesel sintético foi superior ao diesel e idêntico ao oleato de metila puro. Este bom valor de NC foi atribuído à presença de um alto teor de ácido oléico em sua composição de ácidos graxos (73%). No entanto, quando os grãos de soja de acordo com USDA, utilizados para a produção do biodiesel apresentaram um teor reduzido em gorduras saturadas, sem a presença de altas concentrações de oléico, o valor médio do NC caiu para 46,5 de acordo com o IQT. Os baixos teores de AGS não puderam ser adequadamente compensados porque os AGPI apresentam baixo valor de NC. Um valor de NC de 46,5 pode ser problemático se empregado em testes de motores, dado que a especificação D 6751 estabelece um valor mínimo de 47 para o NC do biodiesel (KNOTHE ET AL., 2006).

2.5.5 Propriedades físicas e químicas do biodiesel

São parâmetros e normas que determinam os padrões de qualidade do biodiesel e que estão relacionadas com a composição química da matéria- prima e sua integridade processo de obtenção do biodiesel e purificação.

Entre as especificações de natureza física estabelecidas pela ANP 7/2008 estão a viscosidade, ponto de fulgor e temperatura de destilação. Quanto à composição do biodiesel as características especificadas são: índice de acidez, glicerina livre, glicerina e total, metanol ou etanol. Com relação à caracterização da composição química os métodos analíticos

instrumentais mais usados são: cromatografia gasosa (CG), espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

As principais propriedades monitoradas, bem como os métodos analíticos sugeridos pelo regulamento técnico 1/2008 da ANP, são discutidas brevemente a seguir, e apresentadas em tabela (ANEXO).

- **Massa específica a 20°C**

Massa por unidade de volume, expressa em kg m^{-3} , medida através de um densímetro digital. A massa específica depende da composição relativa dos ésteres graxos do biodiesel e presença de impurezas. Não há limites especificados para o B100.

- **Viscosidade cinemática**

A viscosidade é uma das propriedades físicas mais importantes, vista que afeta a atomização do combustível na câmara de combustão podendo provocar a formação de depósitos. A viscosidade é resistência à vazão que um líquido apresenta quando submetido à ação da gravidade. Aumenta com o tamanho da cadeia do éster graxo e com o grau de saturação. A viscosidade cinemática é muito importante porque contém duas importantes propriedades do fluido: a viscosidade dinâmica que define a resistência do fluido em escoar ou cisalhar e a densidade que define o potencial piezométrico de escoamento.

Pela norma ASTM D 445, a viscosidade cinemática se refere a uma medida indireta determinada pelo tempo de escoamento espontâneo de um fluido provocado por um desnível ou coluna piezométrica do líquido em um tubo de dimensões conhecidas. Em seguida, este tempo medido é convertido em viscosidade cinemática, através da sua multiplicação por um fator constante, dependente da geometria, sistema de unidades e aspectos construtivos. Sua unidade é o Stokes ou centiStokes, em que o Stoke é igual ao Poise, dividido pela densidade do fluido ($1 \text{ Stoke} = 100 \text{ centiStokes} = \text{mm}^2/\text{seg}$).

- **Água e sedimentos**

O biodiesel pode apresentar água dissolvida ou não dissolvida. Considerando o primeiro caso, a umidade pode provocar reação indesejada formando ácidos graxos livres causando problemas no motor enquanto que a água livre provoca corrosão e desenvolvimento

de microorganismos. Sedimentos podem provocar uma redução do fluxo do biodiesel para o tanque na câmara de combustão. No ensaio 100 mL de amostra são centrifugados a força centrífuga relativa (rcf) de 800 por 10 minutos. A fase inferior contendo água e sedimentos é medida. Um limite de 0,05% é aceitável.

- **Ponto de fulgor**

É a menor temperatura, sob condições específicas, na qual uma fonte de ignição é capaz de causar a combustão do vapor líquido em análise. O ponto de fulgor é diretamente influenciado pelo teor do álcool contaminante do biodiesel. É determinado em aparelho de Pensky-Martens de vaso fechado. O limite mínimo admitido é 100°C.

- **Número de cetano**

É um parâmetro normalmente utilizado para avaliar a eficiência de um diesel. Este descritor adimensional está relacionado com o tempo de atraso de ignição do combustível. O valor de referência mais alto 100 é atribuído ao desempenho do n- hexadecano (conhecido com cetano). O mais baixo valor de referência é 15 e corresponde à resposta do 2,2,4,4,6,8,8-hepatametilnonano (HMN). Estes valores aumentam dentre de uma série de homólogos superiores e diminuem conforme as ramificações aumentam. Insaturações também levam a perda de eficiência do combustível diminuindo o número de cetano. A mesma propriedade é também avaliada em biodiesel. Tais características estruturais levam ao mesmo efeito, independentemente de se encontrarem na cadeia principal ou no grupo alcooxila. O número de cetano de um combustível é determinado em um motor de teste comparando seu desempenho com o de misturas de referência. Não há limites especificados.

- **Ponto de névoa e ponto de fluidez**

O ponto de névoa e ponto de fluidez são parâmetros que avaliam o desempenho do biodiesel a baixas temperaturas e que estão diretamente relacionados ao teor de ácidos graxos saturados do biodiesel. Em temperaturas baixas os ácidos graxos saturados formam cristais invisíveis a olho nu que com o decréscimo da temperatura atingem diâmetros maiores se tornando visíveis e formando uma suspensão turbida ou enovoadada denominado ponto de névoa. A temperatura que leva a aglomeração ainda maior de cristais o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido é denominada de ponto de fluidez.

- **Ponto de Entupimento do filtro a frio**

A temperatura de operabilidade limite para combustíveis não pode ser predita de maneira confiável apenas pelas medidas de ponto de névoa (KNOTHE, 2005). Assim, o ponto de entupimento de filtro a frio, é o teste utilizado para calcular a temperatura mais baixa na qual um combustível flui, sem restrições. O limite máximo do PEFf para o B100 de acordo com a resolução ANP 7/ 2008 é de 19 °C para as regiões sul, sudeste centro-oeste e o estado da Bahia devendo ser anotado para as demais regiões.

- **Índice da acidez**

Expresso como a massa de KOH em mg necessária para neutralizar 1g de amostra. É a medida do teor de ácidos graxos livres presente no biodiesel que podem prejudicar motor. O valor máximo permitido pela resolução 7/2008 é de 0,5mg kg⁻¹. O método ASTM 664 determina o índice de acidez (IA) por titulação potenciométrica. O método europeu EN 14104, sugere o uso da fenolftaléina como indicador.

- **Glicerina livre e glicerina total**

A glicerina ocorre como contaminante no biodiesel em duas formas, glicerina livre, e a glicerina parcial ou totalmente esterificada, que são os monoacilgliceróis e diacilgliceróis, intermediários da transesterificação ou ainda o óleo não reagido. A determinação da glicerina livre e total segundo os métodos da ASTM D 6584 e 14105 é feita por cromatografia gasosa utilizando um detector de ionização em chama (CG-FID) com sistema de injeção on-column. O método emprega padronização interna com (S)-(-)-12,4-butanotriol e 1,2,3-tridecanoilglicerol e coluna 5% de fenilpolidimetilsiloxano. O glicerol livre e os intermediários de reação são derivatizados com N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida (MSTFA) em presença de piridina, com propósito de transformá-los em derivados voláteis. O teor máximo de glicerina livre é de 0,02% em massa. Estes são compostos não voláteis que prejudicam a combustão e causam a formação de depósitos e entupimento no motor.

- **Índice de iodo**

Massa de halogênio expressa como I₂ absorvida por 100g de amostra. A halogenação das duplas é alcançada pela adição de excesso do reagente de Wijs (ICl). A seguir, KI é adicionado e o I₂ gerado é titulado com a solução de Na₂S₂O₃. É uma medida do grau de insaturação dos ésteres graxos. As ligações insaturadas estão envolvidas nos processos oxidativos que levam a degradação do biodiesel na armazenagem. Não há limites

especificados para o índice de iodo pela ANP 7/2008, no entanto, o biodiesel contendo ésteres graxos polinsaturados com índice de iodo superior a 120 g de $I_2/100g$ de amostra não são recomendados pela EN 14214 (KNOTHE ET AL., 2006, DAUBDOUB; BRONZEL, 2009).

2.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando submetida a forças externas, estando inteiramente ligada à estabilidade física do material (MACHADO, 2002).

Uma força F aplicada tangencialmente em uma área A , sendo a interface entre a placa superior e o líquido abaixo, gera um fluxo na camada líquida. A tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A velocidade do fluxo que pode ser mantida com uma força constante é controlada pela resistência interna do líquido, ou seja, por sua viscosidade dinâmica (SCHRAMM, 2006).

A taxa de cisalhamento é definida como o deslocamento relativo das partículas e está relacionada com a distância entre eles. A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento define, de certo modo, o comportamento reológico dos líquidos.

Os fluidos viscosos podem ser classificados em função do seu comportamento de fluxo ou reológico, em Newtonianos e não-Newtonianos.

Os fluidos viscosos Newtonianos a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, em que a constante de proporcionalidade é, por definição, viscosidade dinâmica do fluido, conforme explicita a expressão a seguir: $\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$ em que τ é tensão de cisalhamento, μ é a viscosidade dinâmica e $\dot{\gamma}$ é taxa de cisalhamento.

Neste caso, a sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante.

Ao contrário dos fluidos newtonianos, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, neste caso, a viscosidade não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento. Esses valores de viscosidade são considerados como viscosidade aparente, podendo aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido.

Para alguns fluidos, os valores de viscosidade diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento; nesse caso, diz-se que o fluido possui comportamento pseudoplástico. Quando o contrário acontece, ou seja, a viscosidade aumenta com aumento da taxa de cisalhamento, diz-se que o fluido possui comportamento dilatante (FERREIRA ET AL., 2005).

A viscosidade cinemática é a viscosidade dinâmica dividida pela densidade do fluido, $\eta = \mu/\rho$. A sua determinação é muito importante e útil no controle de qualidade do biodiesel porque líquidos muito viscosos podem prejudicar o funcionamento das bombas de injeção e levar ao entupimento das tubulações e filtros.

No sistema SI tem-se unidade de m^2/s , mas, usualmente, é medida em centiStokes (cS). O Stokes é cm^2/s ; assim, para se obter a viscosidade em m^2/s , multiplica-se a viscosidade em cS por 10^{-4} ; para obtenção do coeficiente de viscosidade faz-se uso de instrumentos, como viscosímetros ou reômetros.

Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Ao medir a viscosidade de uma substância ou mistura, é fundamental Garantir e preservar a sua natureza físico-química ou composição. A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura e a literatura tem mostrado que a viscosidade é altamente influenciada por mudanças na temperatura. A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura, apresentando um comportamento exponencial (SCHRAMM, 2006).

Avaliações sobre a dependência dos valores de viscosidade com variações de temperatura foram analisadas para o biodiesel de óleos de colza e biodiesel de óleos residuais (KERSCHBAUM; RINKE, 2004) e recentemente por Santos, 2008 em sua dissertação de mestrado.

A reologia também foi utilizada por Rodrigues et al. (2006) para investigar a correlação da estrutura química e das propriedades físicas de ésteres de óleos vegetais.

O efeito da composição de três misturas de gorduras foi estudada por Bell et al. (2007), sobre as suas propriedades reológicas durante o resfriamento. Essas gorduras apresentaram mudanças na sua reologia dependentes principalmente da composição da gordura, relacionadas com a cristalização.

2.7 ESTABILIDADE TERMOXIDATIVA

Smouse (1995) define a qualidade do óleo como o seu estado atual de aceitabilidade, enquanto que a estabilidade consiste na sua resistência a alterações futuras.

As alterações nos óleos e gorduras (animais e vegetais) e dos produtos que os contêm devem-se, principalmente, a processos químicos e/ou enzimáticos, podendo ser detectadas ou percebidas sensorialmente, ainda em estágios iniciais. Os processos bioquímicos dependem da umidade, da atividade enzimática e da presença de microrganismos, enquanto que os processos químicos, chamados de autooxidação e de fotoxidação, ocorrem com intervenção de oxigênio (FRANK ET AL., 1982).

Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (NAWAR, 1985).

O biodiesel é um produto obtido de óleos ou gorduras e como tal sujeito a oxidação. Quando este biocombustível é submetido a longos tempos de armazenamento, sofre auto-oxidação catalisada por fatores como exposição ao ar, calor e traços de metais ou peróxidos que afetam a qualidade do biocombustível.

A autooxidação do biodiesel está relacionada à presença de ligações duplas nas suas cadeias. Em substâncias graxas insaturadas a autooxidação ocorre em diferentes velocidades, dependendo do número e da posição das ligações duplas. As posições CH_2 - alílicas, em relação às duplas ligações presentes nas cadeias de ésteres graxos são aquelas susceptíveis à oxidação. As posições bis alílicas em ésteres graxos poliinsaturados de ocorrência natural como os ácidos linoléico (duplas em $\Delta 9$ e $\Delta 12$, gerando uma posição bis-alílica em C-11) e linolênico (duplas em $\Delta 9$ e $\Delta 12$ e $\Delta 15$, gerando duas posições bis-alílicas) são ainda mais susceptíveis à autooxidação que as posições meramente alílicas (KNOTHE ET AL., 2006).

O mecanismo é um fenômeno puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações radiculares capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). O decurso da sequência reacional está classicamente dividido em três estágios: iniciação, propagação e término sendo descrito como uma reação em cadeia representada pela figura 2.7 a seguir.

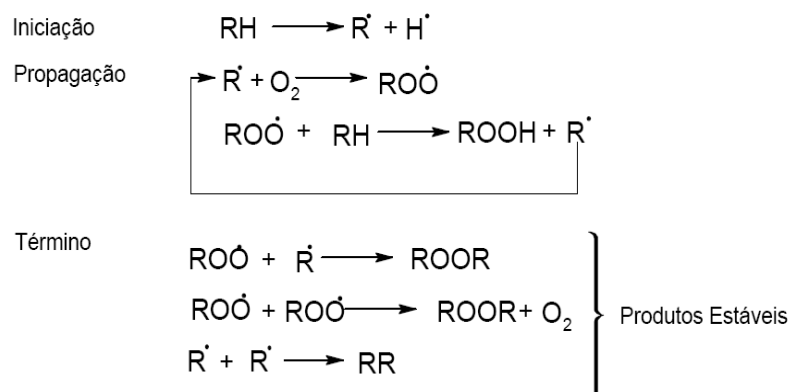


Figura 2.7 – Mecanismo de auto-oxidação. RH - ácido graxo insaturado; $R^{\bullet}$ - radical livre; $ROO^{\bullet}$ - radical peróxido e ROOH – hidroperóxido.

Como pode ser observado, a auto - oxidação dos lipídios está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas (RAMALHO; JORGE, 2006).

- Iniciação

Ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor;

- Propagação

Os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes. Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando em um processo autocatalítico;

- Término

Dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis).

A estabilidade oxidativa (ANTONIASSI, 2001) é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação.

Existem alguns métodos oficiais para determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Entre eles podemos citar: o método Cd 12b-92 (Oil Stability Index - OSI),

utilizando os equipamentos OSI (Oxidative Stability Instrument – Omnion Inc., USA) e o Rancimat, modelo 617 (Brinkmann Instruments, Inc.). As temperaturas adotadas foram de 100 a 130 °C, com sugestão para uso de 110°C, fluxo de ar de 9 L/h e com amostra de 2,5 e 5 g. O coeficiente de variação para este método no ensaio foi de 10,2% Os métodos acelerados tem sido mais usados porque consomem menos tempo e reagentes em relação aos de estabilidade prolongada apesar de criticados por alguns pesquisadores com relação a reprodutibilidade em condições normais de estocagem. No entanto, Rauen Miguel et al. (1989), relataram um tempo de indução pelo método Rancimat (usando 5 g de amostra, temperatura de 110°C e 10 L de ar/hora), comparável a análise sensorial do óleo de soja armazenado a temperatura ambiente em frasco escuro e com 5% de headspace. Para o óleo de soja com 6,75 h de período de indução, medido pelo Rancimat, corresponderia à vida-de-prateleira de 102 dias de acordo com resultados da análise sensorial. Para a variação de índice de peróxidos, o período de indução de 107 dias seria equivalente ao valor de peróxidos de 6,4 meq/Kg.

O resultado da estabilidade oxidativa, determinada pelo Rancimat, foi comparado com a estocagem a 20°C para óleos refinados de canola, soja, girassol, cártamo e oliva (GORDON; MURSI, 1994). O período de indução foi determinado a 100 °C, com fluxo de ar de 15 L/h e a estocagem monitorada até ser atingido índice de peróxido de 20 meq/kg. A partir destes parâmetros estabeleceram a equação (coeficiente de correlação de 0,996) que relaciona o período de indução com o tempo de vida de prateleira.

$$\text{Período de indução} = 0,126t_{20} + 1,70$$

t_{20} = tempo de estocagem (dias) a 20°C para se atingir índice de peróxido de 20 meq.

Em razão da sua composição química com elevado teor de ácidos graxos insaturados o biodiesel se degrada com o tempo. Alterações na qualidade do biodiesel e suas misturas foram reportadas por (BONDIOLI ET AL., 2003 e 2004) ao longo do tempo de estocagem. A estabilidade a oxidação é portanto um parâmetro de grande importância no controle de qualidade do biodiesel e sua determinação é realizada pelo método Rancimat especificado pela norma ASTM D 6751 e EN 14112 que estabelecem respectivamente um tempo de indução de 1,9- 6,0 e 3,5 – 5,0 mm²/s (RASHID et al., 2008). De acordo com a ANP 7/2008 este tempo mínimo é de seis horas.

Além desse método, as técnicas termoanalíticas, tais como Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

(PDSC) têm sido encontradas na literatura e aplicadas na análise da oxidação de lubrificantes sintéticos e biodegradáveis, óleos de aviação e polímeros (SHARMA; STIPANOVIC, 2003; GAMELIN ET AL., 2002; RIGA ET AL., 1998; ZEMAN ET AL., 1993).

O PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra (DUNN, 2006). Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e porque contém uma variável a mais – a pressão; possibilitando trabalhar a temperaturas baixas e utilizar pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

No PDSC, o tempo decorrente até o início da oxidação da amostra, em que se observa uma elevada liberação de energia em relação à linha base do fluxo de calor, é medido como o tempo de indução oxidativa em alta pressão (HPOIT), em horas. Segundo KODALI (2005), o método de PDSC apresenta boa reprodutibilidade e repetibilidade.

Dunn (2006) investigou o uso das análises térmicas por termogravimetria dinâmica, calorimetria exploratória diferencial e calorimetria exploratória diferencial pressurizada no estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, com e sem o uso de antioxidantes. Os resultados da oxidação térmica foram comparados entre os métodos de PDSC nos modos de pressão constante (fluxo de gás variável) e em pressão dinâmica (fluxo de gás constante).

Ainda há uma lacuna na literatura em relação ao biodiesel de mamão, no entanto, Jorge e Malacrida. (2008), adicionou extratos etéreos de sementes de mamão Formosa ao óleo de soja em três concentrações 200, 500 e 800mg/kg e analisou sua atividade antioxidante comparando com a de antioxidantes sintéticos butilhidroxitolueno (BHT) e terc butilhidroquinona (TBHQ). As amostras e os controles foram submetidos ao teste de estufa a 60°C durante 20 dias sendo analisados a cada cinco dias quanto ao índice de peróxido e observou-se que os extratos nas concentrações mencionadas reduziram significativamente o número de peróxidos em relação ao controle após dez dias de estufa. Atividade antioxidante decresceu na seguinte ordem: TBHQ > 800mg/kg > 500 mg/Kg > BHT > 200mg/Kg > controle.

2.8 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO (CATÁLISE BÁSICA, ÁCIDA E ENZIMÁTICA)

O biodiesel, enquanto combustível necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: (a) a reação de transesterificação deve ser completa levando a uma ausência total de ácidos graxos remanescentes, (b) o biocombustível deve ser isento de glicerina, subproduto da reação, (c) não conter senão traços do catalisador residual, (d) estar livre de álcool excedente da reação.

A síntese do biodiesel a partir de óleos ou gorduras pode ser feita através de três métodos básicos: (a) transesterificação por catálise básica; (b) transesterificação direta por catálise ácida; (c) transesterificação por catálise enzimática.

Nenhum processo reacional sozinho permite obter diretamente os ésteres alquílicos de ácidos graxos nas especificações mínimas necessárias para ser usado como combustível e ser chamado de biodiesel, conforme as normas ASTM 6751, EN 14214, ANP 07/2008, sem a necessidade de se aplicar algumas etapas de purificação posteriores à transesterificação.

2.8.1 Transesterificação básica

As principais razões pela qual a maioria dos fabricantes de biodiesel optam pela catálise básica é o emprego de baixa energia e pressão, alta taxa de conversão, baixo tempo de reação e ocorrência de conversão direta a biodiesel sem formação de compostos intermediários.

Para a catálise básica em geral os alcólatos metálicos como, por exemplo, o metilato de sódio (NaOCH_3) ou metilato de potássio (KOCH_3) são os catalisadores mais ativos e mais utilizados em escala industrial, pois além dos tempos de reação reduzidos, podem ser utilizados em baixas concentrações fornecendo altos rendimentos reacionais (> 99%) sob condições reacionais moderadas. Considerando que com o uso deste catalisador a fase glicerínica se separa facilmente da fase que contém os ésteres, o processo produtivo aplicado na indústria permite a realização de duas etapas reacionais de transesterificação, o que torna o processo ainda mais eficiente, graças ao equilíbrio reacional poder ser deslocado mais rapidamente. Na primeira etapa, 95 a 98% dos triglicerídeos são transformados em monoalquil ésteres, e a glicerina pode ser fisicamente removida (decantação ou centrifugação)

do sistema. Subsequentemente, a fase que contém os ésteres e alguns intermediários ainda não reagidos, como mono e diglicerídeos, é submetida a uma segunda reação de transesterificação com quantidades menores de metanol e de metóxido de sódio (catalisador) do que aquelas usadas na primeira etapa, permitindo alcançar 99 a 100% de transformação.

Entretanto, neste processo é necessário o uso de lipídeos refinados, com baixos teores de ácidos graxos livres (índice de acidez menor que 1mg de KOH/g de amostra) como também de alcoóis totalmente anidros, para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões, o que tem seu custo intrínseco, e que se reflete na matéria-prima e, por consequência, do biodiesel produzido.

O mecanismo proposto para transesterificação por catálise alcalina homogênea e aceito pela maior parte dos pesquisadores constitui-se de uma sequência de quatro reações reversíveis, nas quais diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são formados como compostos intermediários. A primeira etapa é reação da base com o álcool, produzindo um alcóóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (etapa 2), do qual o alquil éster e o anion correspondente do glicerídeo são formados (etapa 3). Após desprotonar o catalisador este agora está pronto para reagir com uma molécula de álcool, iniciando novamente o ciclo catalítico (etapa 3). Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelos mesmos mecanismos formando uma mistura de alquil ésteres e glicerol (SCHUCHARDT ET AL., 2004). O mecanismo está na figura 2.8 a seguir.

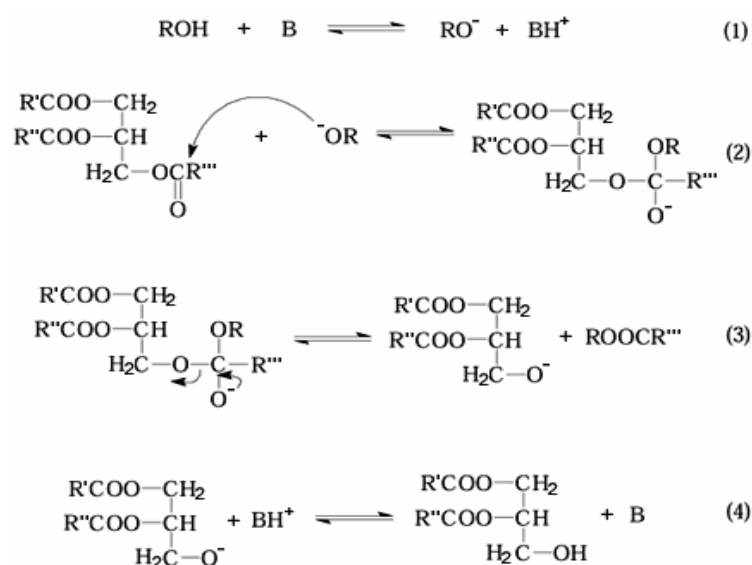


Figura 2.8.1 – Mecanismo de transesterificação por catálise básica

2.8.2 Transesterificação ácida

Tem sido descrita pela literatura como um tratamento prévio alternativo a transesterificação básica para reduzir o teor de ácidos graxos livres em óleos e gorduras com acidez superior 3 mg/Kg ao invés de submetê-los ao processo de refinação. Nesse processo usa-se preferencialmente os ácidos sulfúrico ou metanossulfônico porque são praticamente anidros favorecendo a conversão em ésteres alquílicos. A grande vantagem é o elevado percentual de esterificação dos ácidos graxos livres (AGLs), evitando-se o processo de refino que converteria os AGLs em sabões.

A desvantagem em relação a catálise básica é o maior tempo reacional requerendo normalmente temperaturas de 100 graus tempo de oito horas de reação para completa conversão. No entanto, a catálise ácida é eficiente para óleos ou gorduras de acidez naturalmente elevada ou resíduos indústria alimentícia de elevado teor de ácidos graxos livres.

Alguns trabalhos de otimização vem sendo realizados com o objetivo de obter uma conversão superior a 90% com menor tempo reacional e usando diferentes razões molares e concentrações de catalisadores sendo a conversão em ésteres alquílicos acompanhada pela determinação da redução da acidez no meio reacional e através do espectro de RMN(H).

Apesar dos trabalhos de otimização serem pontuais para cada matéria-prima há uma concordância que a temperatura elevada é o fator mais significativo no processo reacional e que dentro dos intervalos experimentais estudados com diversas óleos vegetais e por diversos autores quanto maior a temperatura menor será o tempo reacional, menor a massa do catalisador e uma menor razão molar álcool-óleo. No entanto a razão molar é a interação de menor influência, pois as variações de acidez para a mesma concentração de catalisador, tempo reacional e temperatura são muito reduzidos (LÔBO; CRUZ, 2007, RAMOS ET AL., 2008, VÖLZ ET AL., 2008).

Na esterificação do tall oil um subproduto da fabricação da celulose com elevado teor em ácidos graxos livres (90%) para síntese do biodiesel usando ácido sulfúrico como catalisador, Ramos et al., 2008 demonstraram uma diferença de conversão em ésteres alquílicos para a mesma concentração de catalisador e mesmo tempo reacional de apenas 0,2% com uma conversão de 95,23% para razão molar 1:3 e 95,41% para a razão molar 1: 8.

Tanto para aplicação na esterificação quanto na transesterificação, o metanol tem sido escolhido por ser mais reativo, implicando em menor temperatura e tempo de reação, além do

menor consumo de álcool (LÔBO ET AL., 2009). Apresenta a desvantagem de ser mais tóxico em relação ao etanol e não ser de origem renovável. No entanto, já existe uma patente (PI9905239-3), que consiste em um método de aperfeiçoamento da produção de metanol a partir de rejeitos e resíduos deixados para a produção de etanol e açúcar (www.patentesonline.com.br).

O mecanismo proposto para explicar a transesterificação ácida está esquematizado na figura 3.8.1, a partir da reação de transesterificação de um monoéster. Este mecanismo pode ser estendido para mono e diglicerídeos. A protonação do grupo carbonila do éster, leva ao carbocation (II) que, depois do ataque nucleofílico do álcool, produz o tetraedro intermediário (III), que elimina o glicerol para formar um novo ester (IV) e regenerar o próton (H_3O^+).

De acordo com esse mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocation com a água presente na mistura. Isso sugere que uma transesterificação catalisada por ácido, da mesma forma que a catalisada por base, deve ser realizada com ausência de água, de maneira a evitar a formação competitiva de ácidos carboxílicos. (SCHUCHARDT ET AL., 2004).

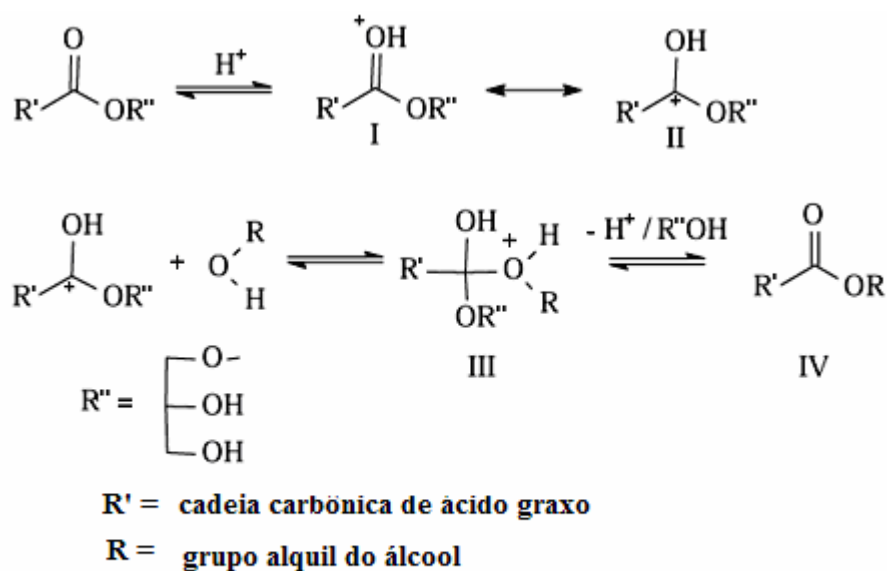


Figura 2.8.2 - Mecanismo da transesterificação por catálise ácida

2.8.3 Transesterificação enzimática

As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores. Atuam em sistemas biológicos de alta especificidade de reação, e provavelmente sem a atuação enzimática, a vida não existiria da forma como conhecemos (OLIVEIRA, 2004).

A utilização de enzimas na transformação de compostos orgânicos é conhecida há mais de cem anos, apesar deste potencial ter sido intensivamente explorado a partir da segunda metade da última década. Durante esse período um grande número de reações catalisadas por enzimas foi desenvolvido e tornou-se familiar aos químicos orgânicos (ZIMMERMANN, 2005).

As lipases termoestáveis são particularmente usadas na síntese de ésteres e amidas, sendo também empregadas nos processos produtivos de álcoois primários e secundários, bem como ácidos carboxílicos (THEIL, 1995).

Guieysse et al. (2003) observaram que a catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol puro, a transesterificação de triglicerídeos e o uso de condições brandas no processo com rendimentos de no mínimo 90%, tornado-se uma alternativa potencialmente rentável.

Entretanto, até o presente momento, a produção de biodiesel utilizando a biocatálise não é desenvolvida em escala industrial porque os protocolos desenvolvidos até então não se mostraram suficientemente eficientes. Paradoxalmente, a produção de biodiesel usando enzimas ocorre em uma velocidade consideravelmente menor que a catálise química. Isso leva à necessidade de grandes quantidades de catalisadores, o que acaba por encarecer o processo (ZIMMERMANN, 2005).

Vários trabalhos para a otimização das condições reacionais na obtenção do biodiesel foram desenvolvidos com lipases produzidas por microorganismos. Um deles é o reportado por Watanabe et al. (2001), demonstrando um processo de metanólise efetivo utilizando um sistema em batelada, com duas e três etapas e a enzima Novozymes 435 de *Candida rugosa*, produzida pela tecnologia recombinante em *Aspergillus niger*, com tempo reação de sete horas. A taxa de conversão foi molar no final do último estágio foi de 90 a 93% e a lipase pode ser reutilizada por 100 ciclos sem perda da atividade enzimática.

Oliveira et al. (2004) estudaram a etanólise enzimática do óleo de mamona com lipase comercial (Lipozyme IM) de *Candida antarctica* usando n-hexano como solvente. Os

experimentos foram realizados variando a temperatura, as concentrações de água e enzima do meio reacional e a razão molar óleo: etanol. Verificou-se que conversões de 100% em ésteres foram obtidas para várias condições experimentais para o tempo de seis e oito horas.

Royon et al. (2007) observou a produção enzimática do biodiesel utilizando óleo de algodão, lipase Novozyme 435 e t-butanol como solvente, seguido por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e verificou que adição de t-butanol como solvente aumentava o rendimento da reação porque evitava a inativação da enzima pelo excesso de metanol ou pelo glicerol formado.

Recentemente, Winayanuwattikun et al. (2008) avaliaram o grau de conversão em biodiesel de quinze tipos de plantas cultivadas na Tailândia, inclusive do óleo obtido da semente do mamão, por catálise enzimática com as lipases imobilizadas Novozyme 435 e Lipozyme RM IM na razão molar óleo: metanol 1: 3, 20% da enzima em relação a massa do óleo sendo a mistura agitada com agitador magnético durante 24 horas na temperatura de 55° C, sendo o álcool adicionado em três estágios entre 0,8 e 16 horas, obtendo uma conversão de 80% em biodiesel com a Novozyme 435 e de 60% com Lipozyme RM IM.

Com o objetivo de intensificar a utilização de lipases em escala piloto e industrial, estudos de fontes vegetais, como sementes, látex, folhas e caule, têm crescido nos últimos anos. Dentre as lipases vegetais, as mais estudadas são as extraídas de cereais e óleos de sementes, localizadas em diferentes tecidos e normalmente ativadas durante a germinação. Mukherjee et al. apud Paques e Macedo (2006), classificou-as da seguinte forma:

a) lipases verdadeiras ou lipases triacilglicerol (EC 3.1.1.3) - que catalisam a hidrólise de ligações ésteres de triacilgliceróis, principal constituinte de lipídios do tecido de estocagem presente nas sementes;

b) acil-hidrolases não específicas - que apresentam uma combinação de fosfolipases A1 (EC 3.1.1.32), A2 (EC 3.1.1. 4), B (EC 3.1.1.5), glicolipases, sulfolipases e que hidrolisam ácidos graxos esterificados em fosfoglicerídios e galactoglicerídios. Neste grupo estão também as monoacilglicerol lipases, que hidrolisam ácidos graxos esterificados em monoacilgliceróis;

c) fosfolipase C (EC 3.1.4.3) e D (EC 3.1.4.4) - que hidrolisam ligações fosfodiéster entre glicerol e grupamento fosfato, em diferentes posições;

A diferença mais importante entre as "verdadeiras" lipases e outras hidrolases, como as esterases, são as interações físico-químicas com seus substratos. Em contraste com as

esterases, que apresentam atividade de Michaelis-Menten normal, ou seja, a atividade da esterase aumenta conforme a concentração do substrato $[S]$ aumenta, até um limite por saturação, as lipases não apresentam atividade enquanto seus substratos estão presentes na solução em estado monomérico. Contudo, quando a concentração do substrato está próxima ou ultrapassa o seu limite de solubilidade, ocorre um rápido aumento na atividade da lipase. A razão pela qual uma lipase não hidroliza substratos que estejam abaixo de uma concentração mínima (a concentração micelar crítica, CMC), porém somente em concentração acima desta, é chamada de ativação interfacial. O mecanismo de ativação interfacial está associado a mudanças conformacionais na enzima (COSTA; AMORIM, 1999).

As lipases são especialmente estáveis em solventes orgânicos. A facilidade com que estas enzimas aceitam uma variedade de substratos não-naturais e de tamanhos diversos, sugere que a espinha dorsal polipeptídica é flexível e pode adotar diferentes conformações. Como consequência, a baixa barreira de energia que é necessária para que ocorram mudanças conformacionais dificulta a modelagem e a previsão das interações estereoquímicas para este grupo de biocatalisadores. Outra característica das lipases é de que as esterificações por elas catalisadas em solventes orgânicos são frequentemente mais enantiosseletivas que as reações hidrolíticas correspondentes em água (COSTA; AMORIM, 1999).

O fato de que muitas enzimas mantêm atividade catalítica em solventes orgânicos não possui explicação simples. A hipótese correntemente aceita é de que, quando a enzima é colocada em um solvente orgânico anidro, esta é cineticamente congelada no estado nativo. Isto ocorre em parte devido a baixa constante dielétrica do meio, que produz uma maior efetividade nas forças eletrostáticas responsáveis pela manutenção da estrutura enzimática. (COSTA; AMORIM, 1999).

Em geral, as lipases extraídas de sementes são atrativas. No entanto apresentam algumas desvantagens, como complexidade no processo de extração e baixo rendimento, produção limitada ao período de germinação e baixa estabilidade da lipase recuperada, fazendo com que outras fontes vegetais sejam exploradas para serem aplicadas industrialmente. Entretanto o mamoeiro (*Carica papaya L*) destaca-se entre as espécies vegetais conhecidas por suas propriedades proteolíticas e que apresentou atividade lipolítica em reações de hidrólise (PAQUES; MACEDO, 2006).

A atividade lipolítica no látex de *Carica papaya* foi observada, por Frey-Wyssling (1935) apud Giordani et al. (1991). Porém apenas a partir da década de 90 a lipase de papaína bruta passou a ser a mais estudada dentre as lipases vegetais. Esta enzima foi caracterizada em

reação de hidrólise como tipo-seletiva para triacilgliceróis de cadeias curtas, com máxima atividade para a tributirina (1590 +/- 33 UI/g) entre triacilgliceróis homogêneos de 2 a 18 carbonos e óleos naturais (oliva, linhaça, copra e girassol. A temperatura ótima da hidrólise foi de 55 °C (pH 8,0) e a energia de ativação de Arrhenius foi de 24 Kcal/mol. Essa elevada atividade e tipo-seletividade em hidrólise demonstraram o potencial dessa enzima vegetal em aplicações de transformação de óleos, síntese de aromas específicos e ácidos graxos.

Villeneuve et al. (1997) em ensaios com triglicerídios quirais (1-butirol 2-esterol 3-palmitol *sin*-glicerol) e racêmicos (1(3)-butirol, 2-esterol, 3(1)-palmitol *rac*-glicerol), confirmaram outra seletividade da lipase em reação de hidrólise. Esta lipase foi caracterizada como 1,3 estereosseletiva, tendo preferência para a posição 3. Essa regiosseletividade foi também verificada em reações de interesterificação.

Essa atividade lipolítica não foi detectada em enzimas comerciais purificadas e refinadas do tipo papaína, w-papaína e quimopapaína, pois, durante a purificação, a lipase teria sido eliminada. Caro et al. (2000) verificaram também que a papaína purificada e refinada não apresentou atividade de transesterificação entre trilaurino e tricaprino, trilaurino e caprato de metila, e trilaurino e ácido caprílico. Sendo assim, o extrato bruto comercial mostrou ser a única fonte desta lipase, garantindo vantagens em relação às lipases microbianas e animais, bem como um menor custo.

Nesses mesmos estudos, verificou-se que alguns compostos inibem a lipase do látex de *Carica papaya*, por ex., os reagentes lipofílicos, sulfidrílicos, dodecil ditio 5-(2-ácido nitrobenzóico), quelantes (EDTA) e o 5,5'-ditiobis-(2-ácido nitrobenzóico). A presença de íons Ca^+ , ao contrário do observado para algumas lipases, não interferiu na atividade lipolítica, comprovando que essa enzima não depende da presença desse ativador.

A atividade de lipase demonstrou também ser dependente do cultivar de *Carica papaya*. Caro et al. (2000), em estudo comparativo entre esta lipase disponível comercialmente na forma de papaína bruta e a lipase extraída de diferentes cultivares (Deshaies e Martinique- 2), verificaram alteração na atividade tanto em reação de hidrólise quanto de interesterificação entre triacilgliceróis, ácidos graxos e ésteres. A atividade máxima obtida foi para lipase disponível no mercado (1567 +/- 35 UI/g) e mínima paraa a cultivar Martinique -2 (145 +/- 17 UI/g).

A catálise por lipase do látex de *C. papaya* mostrou também ser dependente da atividade de água. Estudos constataram que a atividade desta lipase em reações de

esterificação e transesterificação está diretamente relacionada com o nível de hidratação da enzima, sendo o ponto ótimo de 0,22% de atividade de água. Para valores superiores, observou-se uma diminuição no rendimento e aumento da hidrólise.

Saad, 2005 sintetizou o biodiesel etílico do óleo de milho utilizando o látex bruto liofilizado com umidade residual de 10% m/m obtido da casca do mamão como catalisador obtendo rendimento máximo de 95,86% em ésteres etílicos. Neste estudo utilizou-se um planejamento fatorial 2^4 onde as variáveis foram a razão molar álcool-óleo (3:1) e (6:1) sendo o grau alcoólico de 99,5° e 95° Gay-Lussac (GL) concentração do catalisador (100 e 200mg), temperatura (37 e 55°C) solvente empregado (n-hexano ou n-heptano). A melhor conversão ocorreu na menor razão molar (3:1) com o álcool hidratado (95° GL), temperatura de 37°C e tendo o n-hexano como solvente. Este resultado está relacionado ao bom nível de hidratação da enzima já que a catálise enzimática em meio orgânico necessita de uma atividade água mínima e menor razão molar álcool: óleo, pois o excesso de álcool pode inativar a enzima.

O mecanismo catalítico proposto para as lipases, demonstrado na figura 2.8.3, é semelhante ao proposto para a quimiotripsina, uma serina protease, considerando que as lipases são hidrolases e que atuam em ligações éster presentes em acilglicerídeos para liberar ácidos graxos e glicerol. A hidrólise ocorre em duas etapas: inicialmente, a histidina da tampa hidrofóbica aumenta a nucleofilicidade do grupo hidroxila da serina do sítio catalítico, quando ocorre um ataque nucleofílico do oxigênio da hidroxila serínica ao carbono carbonílico da ligação éster da cadeia do substrato, formando um intermediário tetraédrico que é estabilizado pelos resíduos catalíticos de histidina (His) e asparagina (Asp). Neste processo, uma molécula de álcool é liberada formando um complexo acil-enzima que sofre um segundo ataque nucleofílico por um íon hidroxila da água, liberando o ácido graxo e regenerando o sítio catalítico da enzima (BORNSCHEUER, 2002; BORNSCHEUER; KAZLAUSKAS, 1999; JAEGER ET. AL, 1994).

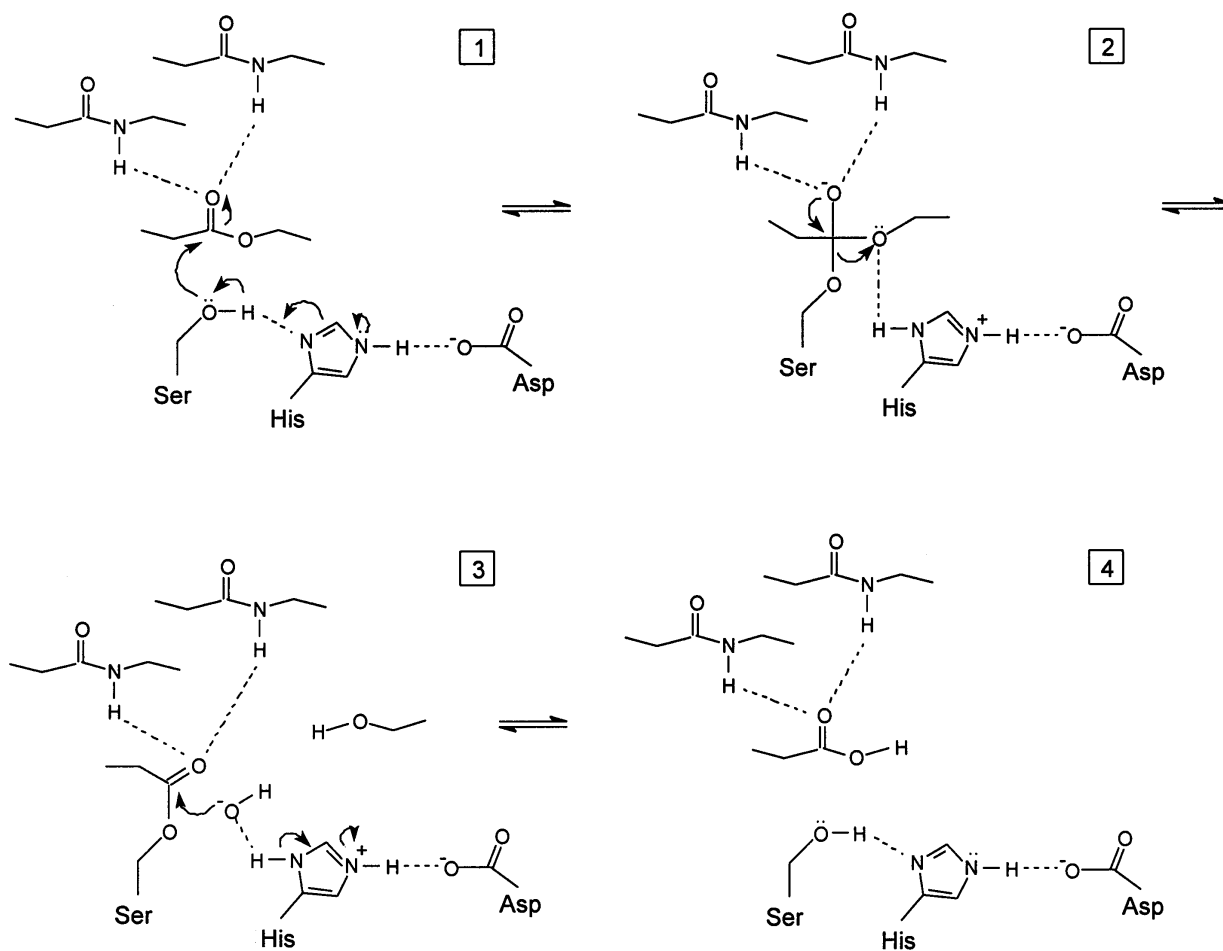


Figura 2.8.3 – Mecanismo catalítico de lipases (JAEGER ET AL., 1994)

O rendimento em ésteres metílicos pela catálise básica e ácida do óleo de semente de mamão são investigados neste trabalho.

2.9 CONSUMO DO DIESEL EM RELAÇÃO AO BIODIESEL

O biodiesel em geral é menos energético em relação ao petrodiesel porque possui menor poder calorífico. Devido a maior densidade do biodiesel, seu conteúdo energético é apenas 8% menor por galão. Então motores a diesel com a mesma injeção volumétrica de combustível, quando em operação, apresentarão perda da potência da ordem de 8,4%. Em alguns casos a perda de potência pode ser menor devido a maior viscosidade do biodiesel que reduz a perda de vazamentos no sistema de injeção, aumentando a quantidade de combustível injetado.

Testes mostraram que a eficiência real na conversão da energia do combustível em potência é a mesma para o biodiesel e diesel de petróleo. No entanto, o consumo específico obtido por freios dinamométricos (BSFC), relação do fluxo em massa do combustível consumido pela potência efetiva fornecida pelo motor, parâmetro mais utilizado pelos fabricantes de motores resultou 12,5% mais alto para o biodiesel.

Testes de consumo em gerador de energia a diesel efetuados por diversos pesquisadores (FERRARI ET AL., 2005, AGARWAL; DAS, 2001) com a finalidade de comparar o consumo do biodiesel puro e de suas misturas com diesel, em demonstraram que com a adição de até 20% de biodiesel, houve uma diminuição do consumo de combustível pelo equipamento, contudo quando o teor de biodiesel na mistura ultrapassou os 20% ocorreu uma elevação no consumo do combustível utilizado.

Al-Widyan et al. (2002), estudando o potencial do biodiesel para substituição do óleo diesel obtiveram resultados que indicaram que as diversas misturas éster/diesel queimaram com maior eficiência e com menor consumo específico de combustível resultando portanto em maior eficiência térmica do motor. O éster 100% e a mistura 75/25 éster/diesel teve a melhor performance. Todas as misturas produziram menos monóxido de carbono que o óleo diesel.

3 OBJETIVOS

3.1 – Geral

A avaliação do aproveitamento integral da semente de mamão como fonte alternativa na produção do biodiesel.

3.2 – Específicos

- ❖ Extrair e determinar a composição física e química das sementes de três cultivares de mamão: Sunrise solo (Havai), Golden (mutação do Sunrise solo) e Formosa;
- ❖ Extrair, determinar o rendimento e as propriedades físico-químicas dos óleos dos três cultivares;
- ❖ Determinar o rendimento do teórico relativo do biodiesel em Kg/ha e L/ha para os cultivares acima especificados baseado no rendimento das sementes por kg/fruto, produtividade por hectare e teor de óleo de cada cultivar;
- ❖ Determinar a composição e teor de ácidos graxos do óleo dos três cultivares;
- ❖ Converter em biodiesel do óleo do cultivar de maior rendimento de sementes e óleo por kg de fruto e determinar sua composição em ácidos graxos;
- ❖ Determinar a conversão em biodiesel através de: cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia em fase gasosa acoplada com espectro de massa (CG/MS), ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN(^1H) e carbono treze RMN(^{13}C), e espectrometria de absorção no infravermelho médio;
- ❖ Determinar as características físico-químicas e comportamento reológico do biodiesel obtido;
- ❖ Avaliar a estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel através das análises térmicas: TG, DTA, DSC, TMDSC, PDSC, método Rancimat e método da estufa;
- ❖ Avaliar os diferentes níveis de acidez do óleo obtido da semente quando coletada de diversas fontes;
- ❖ Avaliar a cinética da reação com a catálise ácida com diferentes concentrações de catalisador por método titulométrico e por cromatografia em camada delgada (CCD);
- ❖ Testar o consumo do biodiesel em gerador de energia a diesel.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DAS SEMENTES DE MAMÃO: FORMOSA, HAVAÍ E GOLDEN

As sementes de mamão de três cultivares de mamão: Sunrise solo (Havaí); Golden (mutação do Sunrise solo) e Formosa foram coletadas de frutos obtidos na Ceasa da cidade de João Pessoa, submetidas à lavagem para retirar os resíduos da polpa, e em seguida, foram secas numa estufa numa temperatura controlada de 56 °C por um período de 24 horas e depois, acondicionadas em sacos de polietileno de 1Kg, lacrados a vácuo e estocadas em uma geladeira na temperatura de 5 °C, até atingir estoque suficiente para iniciar a extração do óleo.

4.1.2 Determinação da composição física das sementes

Pesou-se 05 lotes de 15 frutos de cada cultivar, e determinou-se o número de sementes em base seca por fruto e o peso das sementes em grupos de 100. Estes dados permitiram uma estimativa do rendimento e peso médio das sementes por quilo de fruto.

A produtividade das sementes foi calculada partindo-se do peso médio das sementes dos três cultivares partindo-se da produção anual do mamão em 2007 (1.811.540 toneladas) a área colhida de 34.779 ha/ano, e da produtividade de 52 t/ha. Através do rendimento percentual do óleo extraído do três cultivares obteve-se uma estimativa do rendimento do óleo/ha e do rendimento do biodiesel. O cálculo foi realizado com 86,5% da produtividade total, valor retido do fruto para consumo no país.

4.1.3 Determinação da composição química das sementes

- **Umidade**

Determinou-se a percentagem da umidade pelo método do aquecimento direto, em estufa a 105 °C, de acordo com a técnica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap.IV/12. Pesou-se 2g da amostra em cápsula de porcelana, previamente tarada. Aqueceu-se durante 3 horas. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante.

- **Lipídio**

Realizou-se a determinação de lipídios de acordo com as Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/32, através da extração direta em aparelho de Soxhlet. Pesou-se 5 g da amostra em cartucho de Soxhlet, transferiu-se o cartucho para o extrator acoplado a um balão de fundo chato previamente tarado a 105 °C. Adicionou-se n-hexano em quantidade suficiente para um Soxhlet e meio adaptado a um refrigerador de bolas. Manteve-se sob aquecimento em chapa elétrica durante 8 horas. Depois retirou-se o cartucho, recuperou-se o solvente e levou-se o balão para uma estufa a 105 °C por uma hora. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se e repetiu-se as operações de aquecimento por 30 minutos na estufa e resfriamento até peso constante.

- **Proteína**

A determinação do teor de proteínas ocorreu pelo método de Kjeldahl modificado descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/37. Este método, sempre se baseia em três etapas: digestão, destilação e titulação. A matéria orgânica é decomposta e o nitrogênio existente é finalmente transformado em amônia. Sendo o conteúdo de nitrogênio das diferentes proteínas aproximadamente 16%, introduz-se o fator empírico 6,25, para transformar o número de g de nitrogênio encontrado em número de g de protídios.

- **Fibra Bruta**

Determinou-se pelo método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/44. Transferiu-se 5g de sementes secas e previamente desengorduradas para um frasco Erlenmeyer de 750 mL, com boca esmerilhada. Adicionou-se 100 mL de solução ácida (500 mL de ácido acético glacial, 450 mL de água, 50 mL de ácido nítrico e 20 g de ácido tricloracético) e 0,5 g de agente de filtração. Adaptou-se o frasco Erlenmeyer a um refrigerante de refluxo por 40 minutos a partir do tempo em que a solução ácida foi adicionada, mantendo-se sob aquecimento. Filtrou-se em cadinho de Gooch previamente preparado com areia diatomácea e com auxílio de vácuo. Lavou-se com água fervente até o momento em que água de lavagem não apresentou reação ácida. Lavou-se com 20 mL de

álcool e 20 mL de éter. Aqueceu-se em estufa a 105 °C, por 2 horas. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se e repetiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante. Incinerou-se em mufla a 550 °C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se e repetiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante. A perda de peso foi igual à quantidade de fibra bruta.

- **Cinzas**

Determinou-se pelo método gravimétrico, baseado na incineração do material seco em mufla regulada a 550 °C, segundo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/18. Pesou-se 5 g da amostra em uma cápsula, previamente aquecida em mufla a 550 °C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. Carbonizou-se em temperatura baixa e incinerou-se em mufla a 550 °C, até eliminação completa do carvão. Repetiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante.

- **Determinação do teor de cálcio nas sementes**

O método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/ 396, refere-se à determinação de cálcio em presença de magnésio. Pipetou-se em um frasco Erlenmeyer de 125 mL, uma alíquota da solução da amostra previamente mineralizada e adicionou-se 50 mL de água. Ajustou-se o pH da solução para a faixa de pH de (12-14), adicionando pastilhas de hidróxido de sódio ou de potássio. Adicionou-se a mistura do indicador até que a solução adquirir a coloração vinho. Titulou-se com a solução de EDTA 0,01M, agitando vigorosamente, até mudança da coloração da solução para cor verde persistente. Titulou-se um branco preparado da mesma forma, com todos os reagentes utilizados na amostra.

Cálculo

$$\frac{40 \times (V_A - V_B) \times V_b \times M \times 100}{V_B \times m} = \text{mg de cálcio, por cento, m/m ou m/v}$$

V_A = volume de EDTA gasto na titulação da amostra, em mL

V_B = volume de EDTA gasto na titulação do branco, em mL

V_b = volume do balão volumétrico para o qual a amostra foi transferida, em mL

V_a = alíquota da amostra usada na titulação, em mL

- **Determinação do teor de ferro nas sementes**

1. Preparação da solução de cinzas: juntou-se 2 a 3 mL de HCl (1:1) as cinzas e aqueceu-se até a fervura. Adicionou-se um pouco de água destilada (10 mL)

2. Preparação da solução padrão: pesou-se 0,702 g do reagente puro sulfato ferroso amoniacal em 100 mL de água destilada e adicionou-se 5mL de ácido sulfúrico concentrado em seguida, adicionou-se permanganato de potássio concentrado gota a gota até produzir uma coloração permanente (formação do persulfato de potássio). Transfiriou-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada obtendo-se a solução com concentração final de 0,1 mg de ferro na forma férrica

3. Preparação da curva padrão: Em uma série de tubos de ensaio, pipetou-se 0,0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 mL da solução padrão de ferro. Adicionou-se 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado, 1,0 mL de persulfato de potássio a 7% e 2,0 mL de tiocianato de potássio 3N. Completou-se o volume para 15 mL com água destilada. Mediu-se a absorbância em 480nm. Usou-se como branco o tubo contendo 0,0 mL de solução padrão.

4. Determinação de ferro na amostra: pipetou-se alíquotas da solução de cinzas (3,0 e 4,0 mL) em tubos de ensaio. Adicionou-se 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado, 1,0 mL de persulfato de potássio, 2,0 mL de tiocianato de potássio. Completou-se o volume para 15 mL com água destilada. Mediu-se a absorbância a 480nm.

Cálculo:

$$\text{mg Fe/100g} = \frac{m_{\text{Fe}} \times V_t \times 100}{V_s \times P}$$

m_{Fe} = mg de ferro na alíquota

V_t = volume total da solução de cinza

V_s = volume da solução tomado para estimativa

P = peso da amostra

- **Determinação do teor de Fósforo nas sementes**

1. Preparo da solução de cinzas

Segundo metodologia descrita para ferro.

2. Preparo da solução padrão de fosfato

Dissolveu-se 0,4389 g do reagente puro fosfato de potássio monobásico em 100 mL de água destilada. Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico 10N e completou-se para 1000 mL com água destilada. (1 mL = 0,1mg P). Adicionou-se 1 mL de clorofórmio como preservativo 0,4389g do reagente puro fosfato de potássio monobásico em 100 mL de água destilada. Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico 10N e completou-se para 1000 mL com água destilada. (1 mL = 0,1mg P).

3. Preparo do reagente de molibdato de amônio

Dissolveu-se 25 g do reagente molibdato de amônio em 400 mL de água destilada. Adicionou-se 500 mL de ácido sulfúrico 10N e completar o volume para 1000 mL com água destilada.

4. Preparo da solução de 1-amino 2-naftol sulfônico: Dissolveu-se em água destilada 0,2 g do reagente ácido 1 amino-2 naftol-4 sulfônico, 12 g de bissulfito e 2,1 g de sulfito de sódio. Completou-se o volume para 100 mL Deixou-se em repouso por uma noite e filtrou-se

5. Preparo da curva padrão

Diluiu-se 10 mL da solução padronizada de fosfato em 500 mL com água destilada. Deixou-se em repouso por 10 minutos. Mediu-se a absorbância em 650 nm . Usou-se como branco o tubo contendo 0,0 mL de solução padrão.

6. Determinação de fósforo na amostra:

Pipetou-se alíquotas da solução de cinzas (0,5, 1,0 e 1,5 mL) em balões volumétricos de 50 mL. Adicionou-se 5 mL da solução de molibdato e misturou-se, adicionou-se 2 mL de ácido 1 amino - 2 naftol - 4 sulfônico, misturou-se, completou-se o volume para 50 mL com água destilada. Deixou-se em repouso por 10 minutos. Mediu-se a absorbância em 650 nm.

Cálculo:

$$\text{mg P/100g} = \frac{mP \times V_t \times 100}{V_s \times P}$$

mP = mg de fósforo na alíquota

V_t = volume total da solução de cinza

V_s = volume da solução tomado para estimação

P = peso da amostra

- **Carboidratos totais**

A determinação dos carboidratos totais foi realizada pela diferença.

4.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

A matéria prima foi triturada em moinho após secagem até uma umidade residual de ± 8% em seguida, o óleo foi extraído em um aparelho de Soxhlet, tendo o n-hexano como solvente orgânico extrator numa temperatura de 68 °C, durante oito horas consecutivas. O solvente foi recuperado em um rotavapor e o óleo acondicionado em um recipiente plástico de 200 mL opaco e guardado sob refrigeração numa temperatura de 5 °C.

4.2.1 Propriedades físicas e químicas dos óleos dos três cultivares

- **Densidade específica**

Determinou-se a densidade específica de acordo com o método recomendado pela A.O.A.C (1990) - Item nº 920.212. Com o auxílio de um picnomêtro, foi calculada a relação de peso de um volume unitário de amostra de óleo a 25 g pelo peso da unidade de volume d'água a 25 °C.

- **Índice de refração**

Efetuuou-se este índice com o refratômetro de Bausch & Lomb (ABBÉ – 3L), segundo a metodologia descrita pela A O. A. C (1990) - Item n ° 921- 08. O aparelho foi ajustado previamente, com água destilada a 20 °C e deslocou-se o ponteiro para 1,3330. Em seguida, colocaram-se duas gotas de amostra de óleo entre os prismas, que foram fechados, e determinou-se o índice de refração absoluto pela leitura na escala.

- **Índice de acidez**

Determinou-se o índice da acidez pelo método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Foram dissolvidos 2g de amostra do óleo em uma solução neutra de éter etílico e álcool (2:1) o qual foi titulado com NaOH 0,1N, tendo como indicador a fenolftaleína.

- **Índice de peróxido**

A determinação do índice de peróxido foi de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/326. Pesou-se ($5 \pm 0,05$) g da amostra em um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicione 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, com constante agitação. Continuou-se a titulação até o clareamento da coloração amarela. Adicionou-se 0,5 mL de solução de amido

indicadora e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma prova em branco, nas mesmas condições.

- **Índice da saponificação**

Efetuuou-se a determinação do índice de saponificação de dois gramas da amostra do óleo com uma solução alcalina de hidróxido de potássio a 4% por trinta minutos contida em um erlenmayer adaptado a um refrigerante de refluxo. Em seguida, fez-se a titulação da amostra, usando-se uma solução de fenolftaleína a 1% como indicador de acordo com a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/328.

- **Índice de iodo**

Determinou-se pelo método de Wijs de acordo com a técnica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/329. O conteúdo de 0,25 g de amostra do óleo foi transferido para um frasco de erlenmayer de 500 mL e solubilizado em 10 mL de tetracloreto de carbono. Em seguida transferiu-se com o auxílio de uma bureta de 25 mL da solução de Wijs. Após trinta minutos de repouso, ao abrigo da luz e sob agitação ocasional adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com solução tiosulfato de sódio 0,1N até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Preparou-se uma determinação em branco e procedeu-se da mesma maneira que a amostra.

4.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO

4.3.1 Preparação de ésteres metílicos

As amostras dos óleos foram rigorosamente pesadas em balança analítica e preparados os seus ésteres metílicos correspondentes, segundo metodologia descrita por Hartman e Lago (1973). O material graxo foi saponificado durante 4 minutos sob refluxo com uma solução 0,5N de hidróxido de potássio metanólica, e em seguida esterificado com uma

solução de cloreto de amônia e ácido sulfúrico concentrado em metanol por 3 minutos. Os ésteres metílicos foram acondicionados em frascos de 5 mL lacrados e colocados no freezer (-18 a -20 °C) para posterior análise.

4.3.2 Identificação dos ésteres metílicos

A identificação dos perfis dos ácidos graxos do óleo de mamão a partir dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa modelo GC-MS QP 2010, marca Shimadzu, de coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30 m de comprimento, 0,319 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura de filme, com intervalo de temperatura de -60 a 400 °C). Foi injetado um µL das amostras, com temperatura do injetor de 290 °C, no modo split 1: 50. A temperatura da inicial da coluna foi de 130 °C com a seguinte programação descrita na tabela a seguir.

Tabela 4.3.2 – Programação da cromatografia gasosa

<i>Taxa de aquecimento</i> °C min ⁻¹	<i>Temperatura final</i> °C	<i>Tempo de isoterma</i> (min)
0	130	1
2	170	1
1	187	1
5	240	2
20	300	2

Todas as análises foram efetuadas com o gás de arraste hélio com vazão de 42,3 cm³.s⁻¹. As temperaturas do detector de massa e da interface foram de 250 °C, com o início e o final da relação m/z de 40 e 1000, respectivamente. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca de software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). Esta análise identificou a composição de ácidos graxos do óleo e através do percentual de cada ácido graxo calculou-se a massa molar do óleo para a síntese do biodiesel.

4.4 CONVERSÃO DO ÓLEO DE MAMÃO DO CULTIVAR GOLDEN EM BIODIESEL

4.4.1 Extração do óleo

Partiu-se de 500 g de sementes secas do cultivar Golden que obteve o melhor rendimento de sementes por kg de fruto considerando que a composição de ácidos graxos e o teor de óleo dos cultivares estudados foi muito semelhante. A extração foi realizada em um aparelho de Soxhlet de 1L com um tempo de 8 horas com, 0,4 L de refluxo de n-hexano. O solvente foi recuperado a 45 °C em um rotavapor rotatório sob vácuo.

4.4.2 Degomação

O óleo foi degomado de acordo com a tecnologia descrita por Moreto e Fett (1989). Adicionou-se 1% de água em relação a massa do óleo e aqueceu-se a mistura até a temperatura de 70 °C em banho maria onde permaneceu sob agitação durante 30 minutos. Em seguida, deixou-se o óleo arrefecer e centrifugou-se para separação da goma.

4.4.3 Determinação da acidez

Determinada de acordo com a metodologia descrita anteriormente no item 4.2.1 pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.4.4 Refinação

Para cada 150 g de óleo de acidez inicial 1,5 mg de KOH/g adicionou-se 3,75 mL de NaOH 1N. A mistura foi agitada por dez minutos, na temperatura ambiente e aquecida a 80 °C por 45 minutos para coagular o sabão. Este foi centrifugado e a maior parte do sabão foi eliminado. Em seguida, o óleo foi purificado através da lavagem com 120 mL de água destilada quente (80 °C) com agitação vigorosa durante 15 minutos. A operação foi repetida até a total eliminação do sabão decantado na fase aquosa.

4.4.5 Transesterificação metílica por catálise alcalina

O óleo refinado foi submetido a uma catálise alcalina usando como catalisador o KOH (1%) em relação à massa do óleo, com uma razão molar de 8: 1 (metanol - óleo vegetal). A reação ocorreu na temperatura de 45 °C. O término da reação foi controlado através da cromatografia em camada delgada onde se comparou o R_f do óleo neutro com o R_f de padrões de ésteres metílicos e do biodiesel sintetizado. Após o término da reação, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, sendo os ésteres metílicos separados da glicerina por decantação. Após a separação o excesso de metanol foi removido em rotavapor a 45 °C e o catalisador residual por sucessivas lavagens com água destilada. Finalmente a água residual foi removida do biodiesel por tratamento com sulfato de sódio anidro.

4.5 DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DA CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL

4.5.1 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A conversão do biodiesel por catálise alcalina foi analisada qualitativamente por cromatografia em camada delgada (CCD) através da diluição do biodiesel em n- hexano que foi aplicado em uma placa cromatográfica contendo sílica tipo 60 G com granulometria de 5 a 40 μm como fase estacionária. Os padrões empregados foram ésteres metílicos de ácidos graxos e triglicerídeos, também dissolvidos em n-hexano. A fase móvel utilizada foi uma mistura de n- hexano e acetato de etila na proporção de 95:5.

4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro, modelo 3100 FTIR Excalibur Series da marca Varian na faixa de (4000 a 400 cm^{-1}), em disco de KBr.

4.5.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H)

O espectro de RMN ¹H foi obtido através de um espectrômetro VARIAN, modelo - GEMINI 300BB operando na frequência de 200 MHz. As amostras de biodiesel de aproximadamente 10 mg, foram dissolvidas em 0,7 mL de CDCl₃.

4.5.4 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C)

O espectro de ressonância magnética nuclear de C¹³ foi obtido em espectrômetro da marca Brucker, operando na frequência de 50 MHz tendo TMS como referência e CDCl₃ com solvente.

4.5.5 Cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa

Está análise ocorreu nas mesmas condições empregadas como descrito anteriormente no item 4.3.2 na determinação do perfil dos ésteres metílicos do óleo

4.6 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA PERCENTUAL DO BIODIESEL OBTIDO

O cálculo percentual do biodiesel metílico obtido após a reação de transesterificação, foi realizado por gravimetria dos ésteres metílicos purificados, relacionando - se o valor prático obtido com o valor teórico calculado a partir da massa inicial do óleo utilizada, de acordo com a estequiometria da reação.

4.7 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIODIESEL PURO (B100)

O biodiesel foi analisado de acordo com as normas do American Society of Testing and Materials (ASTM), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e American Society and tentative Methods (AOSC), indicadas pela Resolução nº 7/03/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (ANEXO).

4.7.1 Massa Específica

A massa específica relativa (20° C/ 4° C) do biodiesel foi determinada em triplicata segundo a norma ASTM D 4052, utilizando-se um densímetro digital DA – 110M fabricado pela Mettler Toledo. Após a calibração do equipamento com água destilada mediu-se 50 mL da amostra e preencheu-se a célula do densímetro para fazer a determinação da massa específica. A leitura foi feita diretamente no visor do equipamento a 20 °C em g/cm³.

4.7.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro do tipo TVB 445, ISL na temperatura de 40 °C, seguindo a norma ASTM D 445, em triplicata.

4.7.3 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez total, foi realizada através de método titulométrico utilizando o NaOH 0,1N como agente titulante e a fenolftaleína como indicador de acordo com a norma EN 14104.

4.7.4 Índice de Saponificação

Determinado segundo as normas internacionais do American Oil Chemists Society 1990 [A.O.C.S. Official method Cd 3-25] , técnica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/ 328 conforme descrito no item 4.2.1.5.

4.7.5 Índice de iodo

Determinado segundo as normas internacionais do American Oil Chemists Society 1995 [A.O.C.S. Official method Cd 1-25] , técnica descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap IV/ 329 conforme descrito no item 4.2.1.6.

4.7.6 Umidade

A determinação da umidade foi realizada pelo método de Karl Fisher por titulação potenciométrica, com aparelho Kyoto Eletronic modelo KC 501 seguindo a norma ASTM D 6304 em triplicata.

4.7.7 Glicerina Total

O método consiste em transterificação total de mono, di e triglicerídeos remanescentes no biodiesel através do refluxo da amostra por 30 minutos com KOH metanólico a 5%, com relação molar amostra: álcool 100:1 Em seguida faz-se a extração da glicerina como descrito abaixo:

Etapa (1): Em um funil de separação de 500 mL, tomou-se uma amostra de 3g do biodiesel de mamão. Adiciona-se em seguida, 20 mL de água destilada e 5,0 mL de ácido sulfúrico (1: 4), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até que as duas fases fossem definidas. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL.

Etapa (2): Adicionou-se a fase densa contendo a glicerina no erlenmeyer 50 mL de uma solução de periodato de sódio 5,5 g/L e deixou-se em repouso por dez minutos. A glicerina sofre uma clivagem oxidativa formando formaldeído, ácido fórmico e iodato. .Em seguida, adicionou-se 4g de bicarbonato e 1,5 g de KI e agitou-se para homogeneizar. O HIO_3 em excesso, irá oxidar o iodeto e a concentração da glicerina na amostra será determinada pela clássica reação com o tiosulfato de sódio. Em um prova em branco o HIO_4 é a única espécie oxidante de I^- .

Cálculo:

$$\frac{(VB - VA) \times N \times fc}{m(g)} = \text{glicerina total}$$

VB = volume de branco

VA = volume de consumo da amostra

N= Normalida da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

m = massa inicial da amostra

4.7.8 Glicerina livre

Aplica-se o procedimento anterior sem a transesterificação da amostra. Dissolve-se a amostra em 25 mL de éter etílico e faz-se uma extração exaustiva com água acidulada. (Etapa 1). Em seguida proceda-se com a etapa dois. Aplica-se o mesmo cálculo. O método volumétrico descrito: NBR 15771, baseia-se no método da AOCS Ca 14 -56, 1997.

4.7.9 Número de cetano

Número de cetano: foi calculado com os resultados experimentais dos índices de saponificação e de iodo do biodiesel. Este cálculo foi realizado usando a seguinte fórmula de acordo (AZAM ET. AL., 2005).

$$NC = 46,3 + (5458/ NS) - 0,225 \times NI$$

4.7.10 Ponto de névoa e ponto de fluidez

Foram determinados pela norma ASTM D 5792 (KNOTHE ET AL. p. 94, 2006).

4.7.11 Ponto de Entupimento do filtro a frio

Foi determinado pela norma ASTM D 6371 (KNOTHE ET AL. p. 94, 2006).

4.7.12 Ponto de fulgor

As análises de ponto de fulgor foram realizadas segundo a norma ASTM D 96, utilizando o equipamento Pensky Martens, HFP 380.

4.8 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

A viscosidade é uma das principais propriedades físicas a serem caracterizadas no biodiesel, uma vez que ela determina a capacidade de carregamento de carga, bem como característica de fluxo de calor. As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro com temperatura controlada a 25 °C, e spline 18, utilizando porta amostra para pequena quantidade, em regime de fluxo laminar. As medidas foram avaliadas em diferentes taxas de cisalhamento, com intuito de determinar o comportamento reológico das amostras de biodiesel.

4.9 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA

A estabilidade térmica e oxidativa foi determinada inicialmente através da técnica de termogravimetria (TG) e posteriormente pela verificação dos processos entálpicos de amostras de biodiesel com as técnicas de DTA, DSC, TMDSC, PDSC, método Rancimat e método da estufa.

4.9.1 Termogravimetria não isotérmica

O perfil termogravimérico das curvas TG/DTG foi obtido em uma termobalança em condições não isotérmicas em um analisador térmico, TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosfera de ar sintético sob fluxo de 50 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C com uma massa de (10 ± 0,5 mg) e cadinho de alumina.

4.9.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A curva de DTA foi obtida em um analisador térmico, TA Instruments, modelo SDT 2960 em atmosfera de ar sintético no intervalo de temperatura de 25 a 600 ° C com uma massa de aproximadamente 10 mg e cadinho de alumina.

4.9.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foi realizada em um analisador térmico, TA instruments DSC 2920, em atmosfera de ar sintético no intervalo de temperatura de 25 a 600 ° C com uma massa de (10 ± 0,5 mg) e cadinho de platina.

4.9.4 Calorimetria exploratória diferencial modulada (TMDSC)

As curvas calorimétricas moduladas foram obtidas em banho de nitrogênio líquido, com fluxo de 50 mL/min. usando-se um calorímetro exploratório diferencial modulado no intervalo de temperatura entre 25 ° C a - 60 °C e -60 °C a 325°C com modulação de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa da amostra de aproximadamente 10 mg e cadinho de platina.

4.9.5 Calorimetria exploratória diferencial pressurizada

As curvas de PDSC foram obtidas através de um Calorímetro Exploratório Diferencial Acoplado a uma célula de pressão, TA Instruments DSC 2920, utilizando condições de análise não isotérmica e isotérmica. A análise não isotérmica se processou utilizando-se cadinho de platina com cerca de 10mg de amostra sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (equivalente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de 5°C, no intervalo de temperatura de 25 a 600° C. E a isoterma foi realizada com temperatura de 150°C. O valor de tempo de indução oxidativa foi determinado pela diferença do tempo onset e o tempo inicial (tempo em que amostra atingiu a temperatura de isoterma).

4.9.6 Método Rancimat

O ensaio Rancimat foi proposto originalmente por Hadorn e Zurcher (1974). Consiste em expor 3g da amostra à temperatura de 110 °C sob fluxo de ar de 10 L/h que arrasta os compostos voláteis gerados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Um súbito aumento da condutividade é

observado no PI (período de indução). Esta metodologia é normalizada de acordo com a Norma EN 14112 (Portaria ANP 042/2004).

4.9.7 Método da estufa

O teste de estabilidade oxidativa pelo método da estufa foi realizado com duas amostras respectivamente de óleo e biodiesel. Amostras de 60 g de óleo e biodiesel foram transferidas para cápsulas de porcelana com as mesmas dimensões e colocadas em estufa com temperatura de 65 °C até atingir um limite de peróxido máximo de 100 meq/kg de amostra. A determinação do peróxido foi avaliada por método titulométrico descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) cap. IV/326.

4.10 ACIDEZ DO ÓLEO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE COLETA E ESTOCAGEM DA SEMENTE

Analisou-se o índice de acidez do óleo de mamão obtido de sementes de diversas origens em função da técnica de coleta (estado original das sementes), tipo de coletor, temperatura e tempo de estocagem da semente conforme a técnica descrita no item 4.2 deste capítulo.

4.11 AVALIAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS DE ACIDEZ ACENTUADA

A transesterificação foi realizada na razão molar óleo: álcool (1:9) em triplicata variando-se a concentração do catalisador (1%, 1,4%, 1,84%) e a temperatura (60 e 80 °C). A razão molar foi fixada em um valor alto baseado em resultados de otimização divulgados pela literatura em relação à conversão de triacilgliceróis em biodiesel por catálise ácida com razões molares menores.

4.12 CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

A cinética da reação foi acompanhada por volumetria de neutralização onde verificou-se a redução da acidez de alíquotas de biodiesel do meio reacional a cada 2 horas num período fixado de oito horas de reação e também por cromatografia em camada delgada.

4.13 TESTES DE CONSUMO

Foram realizados em um gerador de energia da marca Yanmar do Brasil S.A/ NSB50 – Kohlbach S.A/Rot. 1800/ Hz 60, mantido sob as mesmas condições de operação. O biodiesel, diesel e misturas nas proporções de 5%, 10%, 20% e 50% de biodiesel foram aplicados numa quantidade estabelecida no gerador de energia, no qual foram monitorados o tempo e o consumo de energia dos respectivos combustíveis. O consumo médio foi determinado e expresso em L/h de funcionamento do equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CULTIVARES FORMOSA, GOLDEN E HAVAÍ

5.1.1 Composição física das sementes

A composição física das sementes dos três cultivares de mamão: Sunrise solo (Havaí); Golden (mutação do Sunrise solo) e Formosa foi investigada determinando-se o número e peso das sementes em base seca em relação ao peso do fruto. Essas determinações foram consideradas importantes, por serem úteis aos produtores agrícolas, de óleo e biodiesel no cálculo do rendimento da semente por Kg/ha, do rendimento do óleo e biodiesel respectivamente. Os resultados das análises da composição física das sementes dos cultivares estão representados na tabelas 5.1 e 5.2.

O peso médio de cada semente oscilou entre um mínimo de 12,5 mg (cultivar Formosa) e de um máximo de 15,9 mg (cultivar Golden) ficando o cultivar Havaí com um valor intermediário de 13,3 mg. O rendimento das sementes em relação ao peso do fruto foi bem maior no cultivar Golden (2,54%), seguida do cultivar Havaí (1,43%) e bem inferior para a cultivar Formosa (0,61%) o que demonstra que os frutos dos cultivares Golden e Havaí, em detrimento de apresentarem um peso médio bem inferior aos frutos do cultivar Formosa, possuem um maior número e peso de sementes em relação a este cultivar.

Sabendo-se que produtividade do anual do mamão no Brasil é de 52t/ha sendo 60% da produção da variedade Formosa e os outros 40% das variedades solo: Havaí e Golden, tomou-se os dados obtidos em relação ao rendimento das sementes dos respectivos cultivares e teor médio de óleo extraído da semente de cada cultivar (28%) e, calculou-se um rendimento teórico para o biodiesel obtido do óleo das sementes em Kg/ha e em L/ha estimando-se um valor de 20% da produção total para os cultivares Havaí e Golden respectivamente.

Observou-se pelos resultados obtidos (tabela 5.1.2), que apesar da elevada produtividade de mamão, 52.000 Kg/ha, e do teor de óleo nos três cultivares pesquisados ser elevado e semelhante ($\pm 28\%$), há uma diferença significativa no rendimento das sementes em relação ao peso do fruto nos três cultivares fazendo com que o rendimento do óleo e seu respectivo biodiesel seja muito inferior no cultivar Formosa em relação aos cultivares Havaí e Golden. Estes dados são muito importantes para o possível aproveitamento dessas sementes

por agricultores e produtores do óleo já que não há nenhum relato na literatura sobre a composição física das sementes de diferentes cultivares de mamão. O rendimento de óleo e de biodiesel calculado é bem menor do que o relatado para diversas outras culturas oleaginosas, vale ressaltar, que no cálculo da produtividade, as sementes de mamão Formosa representam 60% da produção total e este resultado poderá ser modificado. Estes resultados em relação ao rendimento do óleo e do biodiesel por hectare são maiores que os apresentados por Winayanuwattikun et al. (2008) que divulgou um rendimento de 88,2 kg/ha e 70,6 kg/ha respectivamente para o óleo e biodiesel de mamão originário da Tailândia.

Tabela 5.1.1 – Parâmetros Físicos das Sementes de três cultivares de mamão

<i>Cultivar</i>	<i>Fruto (g)</i>	<i>Sem/fruto (nº)</i>	<i>Sem/kg/fruto (nº)</i>	<i>Sem/fruto (g)</i>	<i>Rendimento de sem/ kg/ fruto (%)</i>
Formosa	1318,16 ± 185,82	637,06 ± 16,32	483,29 ± 0,22	7,99	0,61
Havaí	590,32 ± 9,24	638,30 ± 18,99	1081,33 ± 0,34	8,46	1,43
Golden	391,92 ± 16,24	623,60 ± 22,81	1591,14 ± 0,34	9,95	2,54

Os resultados representam a média de 15 determinações.

Sem = semente

Tabela 5.1.2 – Rendimento teórico do óleo (kg/ha) e biodiesel (kg/ha) e (L/ha) em relação aos três cultivares de mamão

<i>Cultivar</i>	<i>Produção anual (Kg/ha)</i>	<i>(%) em relação a produção total</i>	<i>Sem (kg/ha)</i>	<i>Óleo (kg/ha)</i>	<i>Biodiesel (kg/ha)</i>	<i>Biodiesel L/ha</i>
Formosa	31.200	60	189,07	52,94	53,18	60,29
Havaí	10.400	20	148,72	41,54	41,73	47,31
Golden	10.400	20	264,16	73,96	74,36	84,30
Total	52.000	100	603,95	168,44	169,27	191,90

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SEMENTE

Estão apresentados na tabela 5.2 os resultados correspondentes à investigação da composição da composição química das sementes de mamão dos cultivares Sunrise solo

(Havaí); Golden (mutação do Sunrise solo) e Formosa. As análises foram realizadas em sementes desidratadas e com baixo teor de umidade residual. Os conteúdos em proteínas desses três cultivares foi alto e variou entre 23,58% e 25,46%.

A análise dos teores de lipídios demonstrou que os três cultivares apresentarem também um teor elevado e aproximado que esteve em torno de $\pm 28\%$ para os três cultivares.

Os resultados obtidos em relação à determinação percentual de lipídios e proteínas estão em concordância com os dados apresentados na literatura por Jorge e Malacrida (2008) para sementes de mamão dos grupos Formosa e Solo que foram respectivamente de $(27,5 \pm 1,1)$ e $25,8 \pm 1,6$ para os teores de lipídio e $25,3 \pm 0,9$ e $26,6 \pm 0,1$ para os teores de proteína dos respectivos grupos. Estes valores não estão em concordância com os apresentados Silva et al. (2007) que estudou as sementes de mamão em dois estádios de maturação: verde e maduro. Em ambos os estádios de maturação, as sementes apresentaram teores regulares de lipídios e proteínas de respectivamente $22,45 \pm 3,04$ (semente de mamão verde) e $17,97 \pm 2,68$ (semente de mamão maduro) e $19,22 \pm 2,30$ (semente de mamão verde) e $17,90 \pm 0,52$ (semente de mamão maduro). Neste trabalho os autores não identificaram o grupo de mamão pesquisado identificando apenas gênero e a espécie.

O cultivar Havaí apresentou uma maior teor médio de cinzas $6,8 \pm 0,2$, seguido em ordem decrescente dos cultivares Golden $5,40 \pm 1,59$ e Formosa $5,12 \pm 0,53$. Os conteúdos de cinzas dos cultivares dos grupos Solo: Golden e Havaí e do grupo Formosa foram menores do que os valores apresentados na literatura por Jorge e Malacrida (2008) para a composição química percentual das sementes lo, respectivamente $7,8 \pm 0,1$ e $7,5 \pm 0,0$.

A análise do teor de fibra evidenciou que o cultivar Formosa apresentou maior percentual médio (19,19) entre todos cultivares. Os cultivares Havaí e Golden apresentaram uma pequena variação entre os valores médios determinados de respectivamente 16,07% e 16,24%. Estes resultados foram inferiores aos publicados na literatura por Jorge e Malacrida (2008) de respectivamente 28,2% (grupo Formosa) e 29,9% (grupo Solo) e por Silva et al. (2007) para a semente de mamão maduro de grupo não especificado (29,89%).

O teor de carboidratos foi determinado pela diferença sendo em ordem decrescente: 18,36%, 17,8% e 16,14% respectivamente para os cultivares Golden, Havaí e Formosa.

Tabela 5.2 – Composição química das sementes de três cultivares de mamão

<i>Cultivar</i>	<i>Umidade</i>	<i>Proteína</i>	<i>Lipídio</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Fibra</i>	<i>Açúcares</i>
Formosa	7,8 ± 0,1	23,58 ± 1,13	28,08 ± 2,01	5,12 ± 0,53	19,19 ± 2,47	16,14
Havai	6,88 ± 0,1	24,66 ± 0,49	28,04 ± 1,42	6,48 ± 0,2	16,07 ± 0,83	17,8
Golden	6,5 ± 0,1	25,45 ± 2,02	28,03 ± 2,02	5,40 ± 1,59	16,24 ± 0,58	18,36

Obs: Açúcares determinação pela diferença

5.3 COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DE CÁLCIO, FERRO E FÓSFORO DAS SEMENTES

As sementes dos três cultivares de mamão apresentaram altos teores de cálcio, ferro e fósforo como pode ser visto na tabela 5.3. O cultivar Golden apresentou os maiores teores de cálcio e ferro. O cultivar Havai apresentou o maior teor em fósforo e o menor teor em cálcio. O cultivar Formosa apresentou os menores teores em ferro e fósforo e maior teor em cálcio que o cultivar Havai.

Tabela 5.3 – Composição percentual de Cálcio, Ferro e Fósforo em sementes de mamão

<i>Cultivares (sementes)</i>	<i>Cálcio mg/100g</i>	<i>Ferro mg/100g</i>	<i>Fósforo mg/100g</i>
Formosa	1060 ± 0,25	52,9 ± 5,48	458,22 ± 55,78
Havai	530 ± 0,03	92,28 ± 1,76	634,12 ± 72,20
Golden	1240 ± 0,15	104,18 ± 4,27	539,97 ± 53,72

Os resultados representam a média de seis repetições

Estes resultados não estão em concordância com os apresentados por Chan et al. (1878) que divulgou os seguintes valores em mg/100 g: 1660, 840 e 11,1 para os teores respectivamente de cálcio, fósforo e ferro. Este autor reportou maiores teores de cálcio e fósforo e menor teor de ferro. Estas diferenças, em relação ao teor de minerais, são comuns em resultados apresentados na literatura e são atribuídas principalmente as diferenças entre os cultivares, tratamento mineral do solo durante a germinação e crescimento das sementes, além

da diferença de sensibilidade de detecção do analito pela técnica empregada no experimento. No entanto, os valores determinados neste trabalho para os teores de cálcio e ferro nas sementes dos três cultivares (base seca) foram muito maiores que os descritos na literatura para sementes de soja e milho conforme a tabela 5.3.1. a seguir.

Tabela 5.3.1 – Composição percentual de Cálcio, Ferro e Fósforo em sementes diversas

<i>Cultivares sementes</i>	<i>Cálcio mg/100g</i>	<i>Ferro mg/100g</i>	<i>Fósforo mg/100g</i>
Soja	170 - 200 ⁽¹⁾	8,45 - 11,02	420 -580 ⁽¹⁾
Milho	6,76 -7,83	3,37 - 3,92	-
Girassol	330 ⁽³⁾	6,79 ⁽³⁾	-

(1) Yamada et al. (2003); (2) Castro et al. (2009); (3) Mantovani et al. (2000).

5.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE MAMÃO

O óleo extraído dos três cultivares apresentaram uma coloração amarela-alaranjada sendo um amarelo mais escuro para os cultivares do grupo solo (Havaí e Golden) e mais claro para o cultivar do grupo Formosa e um odor característico da polpa de mamão. As propriedades físico-químicas dos respectivos óleos estão descritas na tabela a seguir.

Tabela 5.4 – Características físico-químicas do óleo de três cultivares de mamão

<i>Características</i>	<i>Formosa</i>	<i>Havaí</i>	<i>Golden</i>
Densidade específica/25° C	0,9002	0,9096	0,9081
Índice de acidez	1,03	0,98	1,0
Índice de saponificação	189,98	190,14	190,2
Índice de iodo	70,45	70,26	71,3
Índice de peróxido	0,0	0,0	0,0

Os óleos dos três cultivares apresentaram propriedades físico-químicas muito semelhantes. Estes resultados foram indicativos da similaridade na composição de ácidos graxos dos óleos destes cultivares, evidenciada posteriormente pela identificação dos ésteres metílicos através da técnica de cromatografia gasosa acoplada com espectro de massa (GC-MS).

As densidades dos óleos nos cultivares do grupo Solo (Havaí e Golden) foram muito próximos (0,9096 e 0,9081) sendo um pouco inferior aos reportados por Asenjo & Goyco (1943) e Chan et al. (1978) empregando na mesma temperatura.

Os óleos apresentaram baixo índice de acidez: 1,03, 0,98 e 1,0 respectivamente para os cultivares Formosa, Havaí e Golden. As publicações sobre as propriedades físico-químicas do óleo de mamão demonstram uma variação acentuada neste índice onde são encontrados valores entre 0,78 até 4,0 reportados respectivamente Strocchi et al. (1977); Subrahmanyam e Achaya (1957) apud Badami e Daulatabad, 1967. Esta variação na acidez está diretamente relacionada com a tecnologia de limpeza, secagem, armazenamento das sementes e processo de extração e armazenamento do óleo.

O índice de saponificação dos óleos obtidos das sementes dos três cultivares de mamão foram 189,98, 190,14 e 190,2 respectivamente para os cultivares Formosa, Havaí e Golden, o que indicou que o peso molecular médio relativo dos ácidos graxos totais dos triacilgliceróis era elevado. Estes resultados foram menores do que os publicados por Winayanuwattikun et al. (2008) : (202) mas estão em concordância com trabalhos publicados anteriormente por Chan et al. (1978) : (193,4) e Strocchi et al. (1977) : (187,2). Essas diferenças podem ser explicadas pela relação direta entre o índice da saponificação e acidez dos óleos, porque num mesmo peso de amostra, quanto maior a acidez de um óleo menor serão as cadeias carbônicas de ésteres resultantes do seu respectivo processo de degradação, logo, maior o número de grupos carboxílicos e por consequência, maior o consumo de KOH necessário à saponificação. Nos trabalhos reportados por Strocchi et al. (1977) e Chan et al. (1978) a acidez dos óleos eram respectivamente de 0,78 e 2,22, o que torna compreensível que o resultado obtido em relação ao índice de saponificação do óleo divulgado por Chan et al. (1978) fosse maior que o apresentado por Strocchi et al. (1977) e ambos coerentes com os obtidos neste trabalho. A publicação de Winayanuwattikun et al. (2008) não relata sobre o índice de acidez do óleo.

O índice de iodo dos óleos obtidos das sementes dos cultivares Formosa, Havaí e Golden foram respectivamente: 70,45, 70,26, 71,3. Este resultado indicou a presença em alta

concentração de ácidos graxos insaturados que foi confirmada posteriormente pela identificação dos ésteres metílicos. Estes valores foram um pouco menores que os divulgados na literatura por Winayanuwattikun et al. (2008) e anteriormente Chan et al. (1978) de respectivamente 75,60 e 74,77 e foi muito próximo ao divulgado por Strocchi et al. (1977) de 70,4.

5.5 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A análise da composição de ácidos graxos dos óleos dos três cultivares revelou semelhanças qualitativas e quantitativas para os ácidos graxos majoritários conforme pode ser evidenciado na tabela 5.5.

Os óleos apresentaram ácidos graxos com cadeias carbônicas, variando entre 14 e 20 átomos de carbono apresentando um total de oito ácidos graxos. Esse valor foi menor do que os apresentados em óleos de sementes de mamão de outras origens Winayanuwattikun et al. (2008), Puangsri et al. (1995), Nguyen e Tarandjiiska (1995), Chan et al. (1978) que identificaram um total de dez ácidos graxos.

A principal característica no perfil dos ácidos graxos dos óleos dos três cultivares de mamão é o elevado teor de ácidos graxos monoinsaturados que em ordem decrescente foram de 72,69 % (Formosa), 70,77% (Havaí), 70,45% (Golden).

O ácido oléico (C18:1) foi o majoritário e representou um valor médio 93,54% da composição dos ácidos graxos insaturados dos três cultivares e 99,1% dos ácidos graxos monoinsaturados com um teor de 72,05%, 70,13 % e 69,78% respectivamente para os cultivares Formosa, Havaí e Golden. Os outros ácidos graxos monoinsaturados identificados foram: o palmitoléico (C16:1) com percentuais de 0,23, 0,32, 0,29 e gadoléico (C20:1) com percentuais de 0,41, 0,38 e 0,32 respectivamente para os cultivares Formosa, Havaí e Golden.

O ácido linoléico (C18:2) foi identificado num percentual decrescente de 4,84 (cultivar Golden), 4,65 (cultivar Havaí) e 3,23 (cultivar Formosa) que correspondeu a um valor percentual médio de 5,61% em relação aos ácidos graxos insaturados totais.

Em relação aos resultados obtidos há uma concordância qualitativa para a maior parte dos ácidos graxos insaturados divulgados em trabalhos anteriores, havendo diferenças quantitativas. No entanto, em relação ao teor de ácidos graxos insaturados totais em todos os

resultados divulgados por diversos autores o percentual de ácido oléico representou valores entre 93,0 a 95,0% do teor total de ácidos graxos insaturados.

O ácido linolênico (C18:3) também foi identificado por Winayanuwattikun et al. (2008) e Puangsri et al. (1995) e Chan et al. (1978) respectivamente nos seguintes percentuais 0,29, 0,2 e 0,6 não foi determinado neste trabalho.

Os ácidos graxos saturados presentes em maior concentração foram o ácido palmítico (16:0), com percentuais de 18,19 (cultivar Formosa), 18,89 (cultivar Golden) e 18,95 (cultivar Havaí) e esteárico com um percentual crescente de 5,07, 5,2 e 5,3 para os cultivares Havaí, Golden e Formosa. respectivamente. O ácido araquídico (20:0) esteve presente nas seguintes percentuais: 0,34 (cultivar Havaí), 0,39 (cultivar Formosa) e 0,41 (cultivar Golden) e o ácido mirístico (14:0) apresentou teores muito próximos de 0,2, 0,21 e 0,22% respectivamente para os cultivares Formosa, Golden e Havaí.

A soma percentual do total de ácidos graxos saturados foi respectivamente: 24,09, 24,59 e 24,71 para os cultivares: Formosa, Havaí e Golden. Os resultados demonstraram que o ácido palmítico (16:0) e esteárico (18:0) apresentaram um percentual médio de 97,83% do total de ácidos graxos saturados entre os três cultivares estudados sendo que o ácido palmítico representou 76,37% do total dos ácidos graxos saturados enquanto que o ácido esteárico atingiu uma média de 21,46% entre os três cultivares.

O ácido behênico (C22:0) descrito recentemente por Winayanuwattikun et al. (2008) e anteriormente por Badami e Daulatabad (1967) em percentuais bastante diferentes de respectivamente 0,07 e 1,6, não foi identificado neste trabalho. Outro ácido graxo, o ácido láurico (C12:0) não comum as três variedades estudadas neste trabalho, foi também reportada por Winayanuwattikun et al. (2008) e Badami e Daulatabad (1967) em percentuais de 0,26 e 0,13 respectivamente.

A composição de ácidos graxos do óleo dos três cultivares aproximou-se qualitativamente da escrita na literatura, por Puangsri et al. (1995), diferenciada apenas pela ausência do ácido linolênico que foi descrito por este autor num percentual de 0,2% .

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram que o teor médio de ácidos graxos saturados para os três cultivares (24,46%), foi maior que o descrito por Puangsri et al. (2005): 19,4% e Winayanuwattikun et al. (2008) : 21,56%. O teor de ácido palmítico foi superior ao descrito por Puangsri et al. (1995) : 13,9%, mas próximo do reportado por Winayanuwattikun et al. (2008) : 17,12%.

Com relação aos resultados ao teor de ácidos graxos monoinsaturados com relevância para o ácido oléico, com percentuais variando de 69,78% a 72,04 % nos três cultivares, houve concordância com os valores reportados por Winayanuwattikun et. al. (2008): 72,91% sendo este valor um pouco menor que o descrito anteriormente por Puangsri et al. (1995): (76,8%). Logo, o teor regular de ácidos graxos saturados e o baixo teor de ácidos graxos poliinsaturados conferem ao óleo de mamão dos três cultivares um índice de iodo médio de (70,6), valor bem menor que os óleos de soja, milho, canola e girassol, de respectivamente 138,70, 120,30, 103,80, 151,90 de acordo com Winayanuwattikun et. al. (2008). Estes resultados foram indicadores de uma maior estabilidade oxidativa do óleo de mamão em relação aos óleos citados, além de uma expectativa de ótimas propriedades físico-químicas para o biodiesel dele obtido tais com fluxo a frio, viscosidade e índice de cetano.

Tabela 5.5 – Composição de ácidos graxos do óleo de três cultivares de mamão

<i>Ácidos graxos</i>	<i>Formosa</i>	<i>Havaí</i>	<i>Golden</i>	<i>(%) Médio entre os cultivares</i>
<i>saturados</i>	<i>(%)</i>	<i>(%)</i>	<i>(%)</i>	
C(14:0) mirístico	0,20	0,22	0,21	0,21
C(16:0) palmítico	18,2	18,95	18,89	18,68
C(18:0) esteárico	5,30	5,07	5,20	5,19
C(20:0) araquídico	0,39	0,35	0,41	0,38
Somatório	24,09	24,59	24,71	24,46
<i>Ácidos graxos insaturados</i>				
9 (C16:1) palmitoléico	0,23	0,32	0,29	0,28
9 (C18:1) oléico	72,04	70,13	69,78	70,65
9,12 (C18:2) linoléico	3,23	4,65	4,84	4,24
11(C20:1) gadoléico	0,41	0,32	0,38	0,34
Somatório	75,91	75,42	75,29	75,54

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CULTIVAR DE MELHOR PERFIL PARA SÍNTESE DO BIODIESEL

A escolha do óleo para a síntese do biodiesel foi determinada pela composição física e química das sementes e composição em ácidos graxos dos óleos dos três cultivares.

O estudo destes parâmetros revelou que o cultivar Golden apresentava um rendimento percentual de sementes em relação ao fruto muito superior aos cultivares Formosa e Havaí. Tendo em vista que composição química das sementes apresentou um teor de óleo similar nos três cultivares e, além disso, a composição de ácidos graxos dos óleos dos respectivos cultivares também foi muito semelhante qualitativamente e quantitativamente o conjunto desses parâmetros identificou que o óleo do cultivar Golden era o mais apropriado para síntese de biodiesel.

O biodiesel foi obtido pela transesterificação do óleo de mamão do cultivar Golden por catálise básica (KOH) em metanol, razão molar óleo - álcool (1:8), concentração de catalisador de 0,5% e tempo de reação de 60 minutos. (Figura 5.7.1). Para obtenção de maior rendimento de biodiesel o óleo foi submetido a uma prévia neutralização antes da conversão em biodiesel, em razão de ter apresentado uma acidez de (1%), valor máximo aceitável para catálise alcalina, segundo as normas da ANP.

O processo de catálise básica foi adotado tendo em vista o fato de apresentar melhor rendimento e seletividade, além de menor tempo reacional em relação a catálise ácida que é apropriada para óleos de elevada acidez evitando perdas por saponificação no prévia neutralização do óleo. O catalisador escolhido foi o KOH por ser menos higroscópico que o NaOH e portanto mais estável.

O álcool utilizado nesta síntese foi o metanol com (99,5%) de pureza, pelo fato de apresentar menor teor residual da água em relação ao etanol e de ter menos afinidade pela glicerina. Estas características foram consideradas importantes porque quanto menor a umidade do meio reacional menor a possibilidade de hidrólise do óleo com formação de ácidos graxos livres, maior o rendimento do processo, e menor tempo de purificação do biodiesel.

A razão molar escolhida foi (1:8) porque a maior parte dos trabalhos experimentais de otimização da reação alcalina demonstraram maior rendimento em razões molares mais elevadas evitando-se também com o excesso de álcool a reversibilidade da reação.

Quanto a temperatura, tempo reacional e concentração de catalisador a literatura aponta rendimentos maiores que 90% com menor tempo de reação e com menor concentração de catalisador (0,5%) em temperaturas oscilando entre 45 e 60 °C observando-se também um tempo reacional menor em óleos refinados do que em óleos apenas degomados (FERRARI ET AL., 2005). Temperaturas mais elevadas, acima de 60 °C, não são recomendadas porque podem facilitar reações de hidrólise em óleos não totalmente neutralizados e acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcóolise. Neste trabalho fixou-se um tempo reacional de 60 minutos, considerado suficiente porque o óleo apresentou uma acidez final após sua neutralização de 0,35 e também porque o meio reacional estava praticamente isento de umidade.

5.7 IDENTIFICAÇÃO DA CONVERSÃO DO ÓLEO EM BIODIESEL

5.7.1 Cromatografia em camada delgada

A análise do cromatograma, figura 5.7.1 revelou a produção de ésteres metílicos e o tempo mínimo necessário para síntese e confirmou a conversão total dos ésteres graxos do triglicerídeo em ésteres metílicos. Na figura, T = triglicerídeo; P = padrão; A = amostra; t = tempo. Os valores dos Rfs estão na tabela 5.7.1 a seguir.

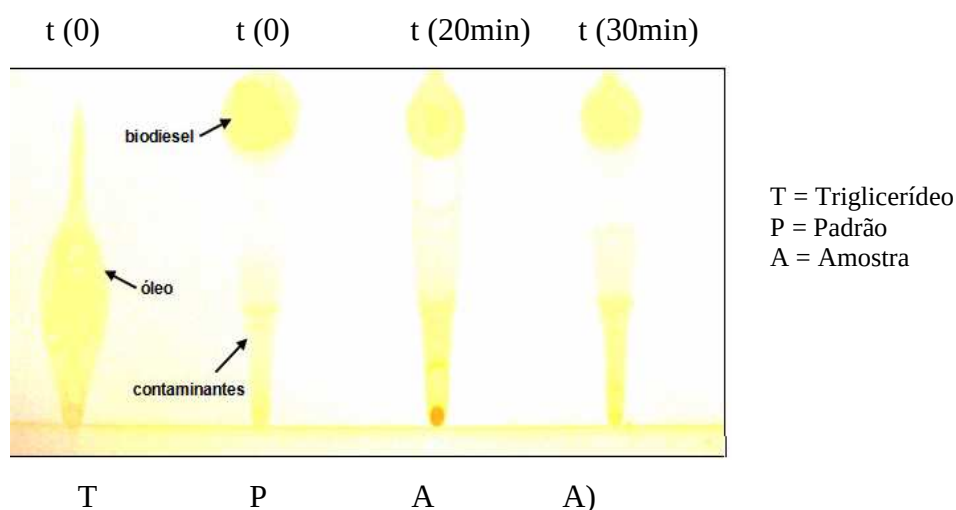


Figura 5.7.1 – Cromatografia da conversão em biodiesel por catálise básica

Tabela 5.7.1 – Rf de padrões e amostras de biodiesel de mamão Golden

<i>Substância</i>	<i>Rf</i>	<i>Tempo</i>
1. Triglicerídeo	0,5	0
2. Padrão éster	0,81	0
3. Biodiesel	0,81	20 min
4. Biodiesel	0,81	30 min

O deslocamento de substâncias na placa cromatográfica é expresso como valor de Rf, do inglês, “ratio to the front”, é a relação entre a distância percorrida pela substância sobre uma placa estacionária coberta por um adsorvente contendo grupos polares (sílica gel) e a distância percorrida pelo eluente (apolar) que arrasta o(s) constituinte(s) da amostra em diferentes alturas de acordo com sua polaridade. A análise do cromatograma teve como objetivo verificar a identidade do produto resultante da reação de transesterificação do óleo de mamão Golden através da comparação com o padrão de éster metílico e verificar qualitativamente a conversão do óleo em biodiesel. A análise do cromatograma demonstrou claramente que o triglicerídeo apresenta uma polaridade maior que os ésteres metílicos com um Rf de 0,5 justificado principalmente pela contribuição dos três grupos acilas presente em sua estrutura. As amostras retiradas do meio reacional após um período de 20 e 30 min apresentaram um (Rf) maior e idêntico ao padrão de éster metílico (0,81) demonstrando que ocorreu a conversão do triglicerídeo em biodiesel em um tempo reacional muito curto justificado pela baixa acidez e umidade do meio reacional.

5.7.2 Cromatografia em fase gasosa do biodiesel

O espectro dos ésteres metílicos majoritários do biodiesel, de mamão cultivar Golden, está demonstrado na figura 5.7.2 a seguir. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). A tabela 5.7.2 a seguir, demonstra o percentual e tempo de retenção dos ésteres majoritários com destaque para o oleato de metila (C18:1) que apresentou um teor 69,77% seguido em ordem decrescente pelo palmitato de metila (C16:0) e estearato de metila (C 18:0) com valores de 18,89 e 5,19% e apresentando um teor muito baixo de linoleato de metila (C18:2) 4,84%.

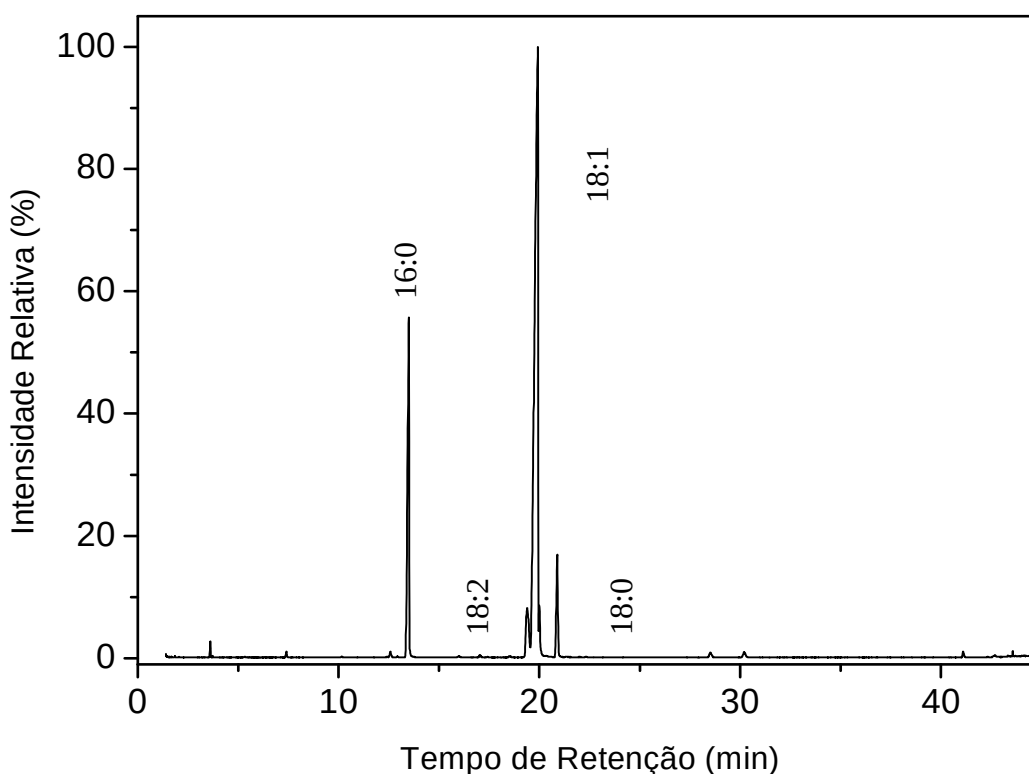


Figura 5.7.2 – Cromatograma do biodiesel metílico de mamão Golden

Tabela 5.7.2 – Ésteres metílicos majoritários do biodiesel de mamão Golden

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i>
Palmitato de metila	18,89	13,497
Linoleato de metila	4,84	19,397
Oleato de metila	69,77	19,922
Estearato de metila	5,19	20,89
Somatório	98,69	

5.7.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma ferramenta importante para elucidar e certificar a obtenção do biodiesel. Através da análise do espectro de RMN¹H (em CDCl₃) podemos comprovar que a reação de transesterificação ocorreu satisfatoriamente na preparação do biodiesel. O espectro de RMN ¹H do biodiesel metílico de mamão Golden está demonstrado na figura 5.7.3. a seguir.

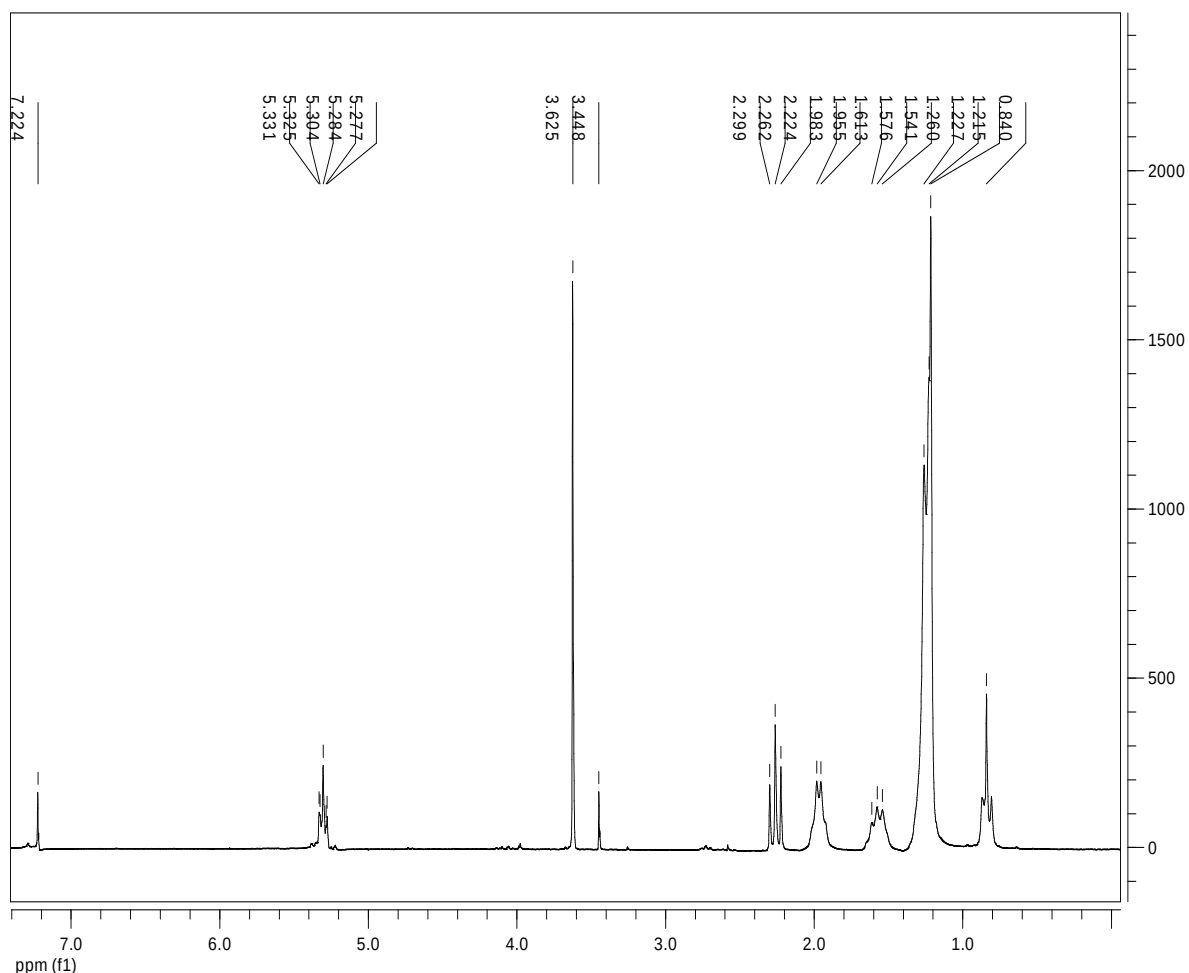


Figura 5.7.3 – Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico de mamão Golden

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C , confirmaram que o ácido oléico é o componente majoritário do óleo de mamão. Os espectros mostraram a conversão em biodiesel metílico.

No espectro de RMN ^1H o tripleto em 0,84 ppm para 3 hidrogênios se refere aos hidrogênios do carbono metílico mais equidistante, o multipeto largo em 1,23 ppm se refere aos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$), o deslocamento químico em 1,576 ppm para 2 hidrogênios, se refere aos hidrogênios metilênicos.

O deslocamento em 1,96, para quatro hidrogênios se refere aos hidrogênios alílicos a insaturação, o tripleto em 2,26 ppm, para 2 hidrogênios, se refere aos hidrogênios α metilênicos. O deslocamento químico em campo mais baixo, para dois hidrogênios em 5,33, se refere aos hidrogênios olefinicos. O singlete em 3,63 é a principal evidencia da formação

do biodiesel, pois esse deslocamento químico para 3 hidrogênios se refere aos hidrogênios metílicos provenientes do metanol.

5.7.4 Ressonância magnética nuclear de carbono treze

O espectro de RMN ^{13}C na página seguinte, corrobora com as observações dos espectros de RMN ^1H . Foram observados dezenove sinais de deslocamentos químicos, sendo dois para carbonos primários, dois para carbonos terciários, quatorze carbonos secundários e um carbono quaternário.

O carbono mais equidistante da cadeia é caracterizado pelo deslocamento em 13,98 ppm os deslocamentos em 129,84 e 129,58 ppm se referem aos dois carbonos olefinicos, o sinal em 174,10 ppm é característico de ésteres e associado ao deslocamento em 51,24 ppm que é de carbono primário ligado a um grupo eletronegativo, certifica a obtenção do biodiesel metílico. Os demais sinais no espectro entre 22,59 a 33,97 se referem aos demais carbonos secundários.

O espectro de carbono treze do biodiesel metílico de mamão Golden está ilustrado na figura 5.7.4. na página a seguir.

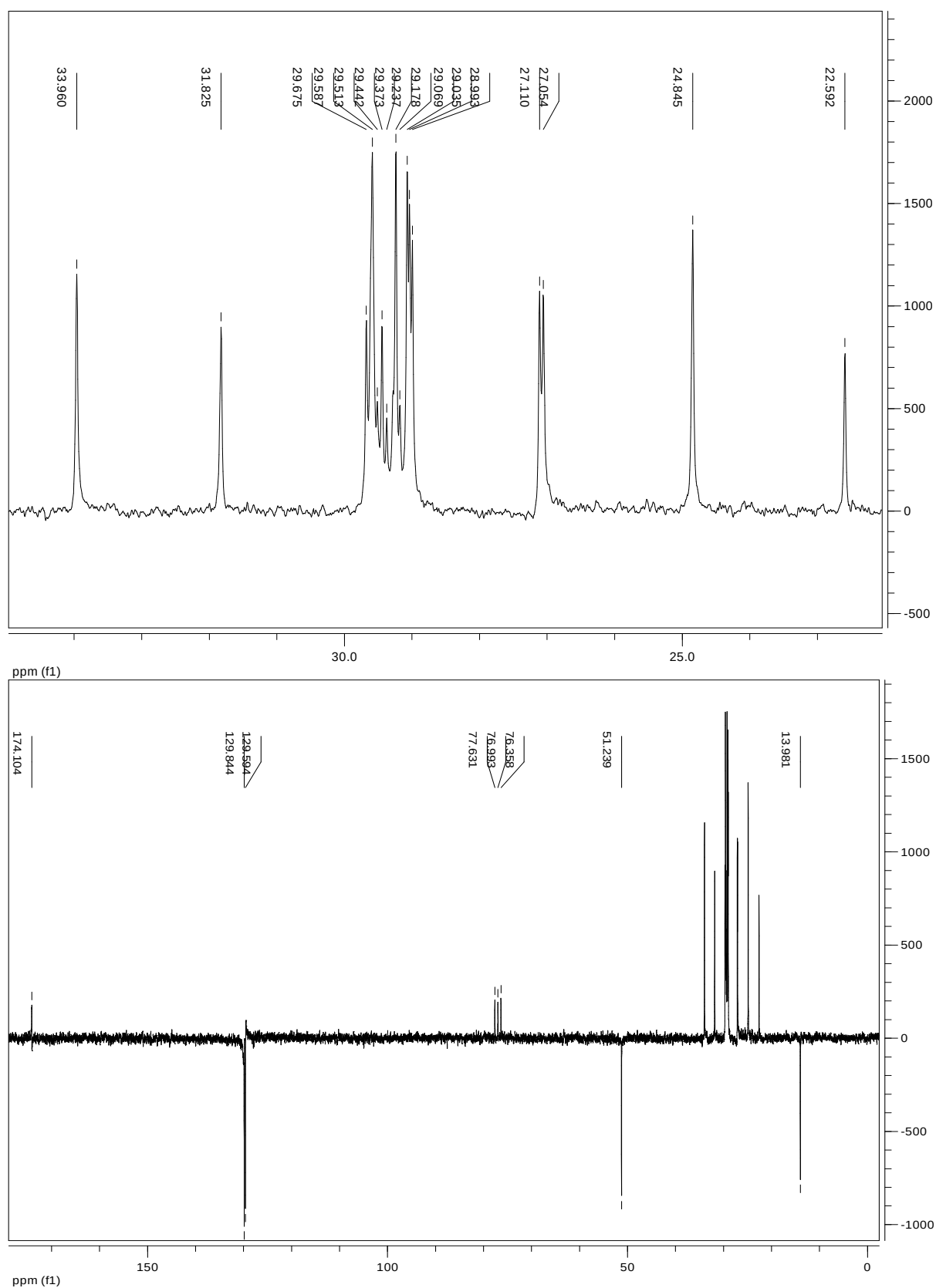


Figura 5.7.4 – RMN ^{13}C do biodiesel metílico de mamão Golden catálise básica E da expansão dos carbonos secundários

5.7.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro de Marca BOMEM modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os grupos funcionais do biodiesel a partir de suas absorções características.

No espectro de infravermelho do biodiesel de mamão, (figura 5.7.5), a banda de absorção em 3003 indica a presença dos hidrogênios das insaturações e os grupos metil e metilênicos estão caracterizados pelas bandas a 2927 e 2856 cm^{-1} . A banda de absorção em 1742 cm^{-1} caracteriza a função C=O do éster que é confirmada pela banda de absorção referentes à deformação axial C-O (1024 cm^{-1}), confirmando que o biodiesel se enquadra no grupo ésteres. A presença dos grupos (CH_2) também é confirmada pelas bandas 1459 e 723 cm^{-1} .

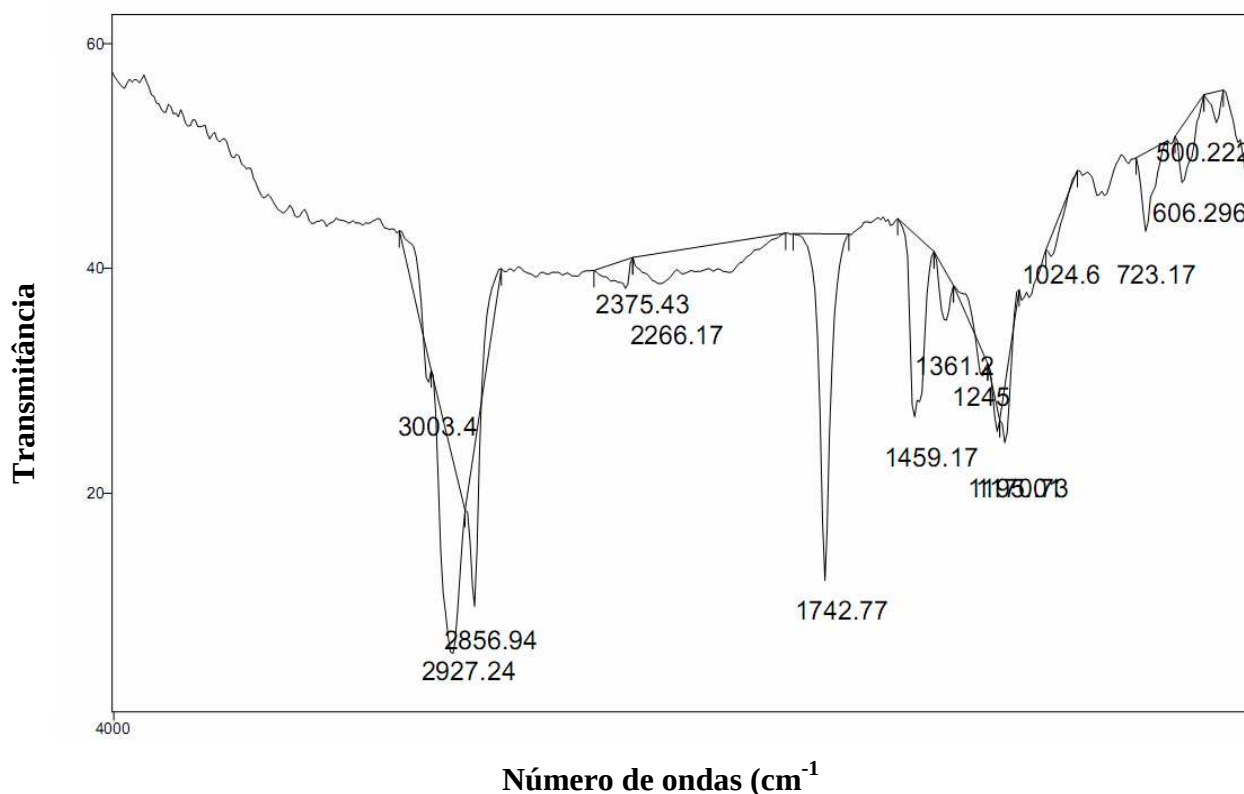


Figura 5.7.5 – Espectro IR do biodiesel metílico do mamão Golden

5.8 DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO BIODIESEL PURIFICADO OBTIDO

A determinação quantitativa do percentual de biodiesel obtido após a reação de transesterificação metílica, foi determinada por gravimetria dos ésteres purificados em relação à massa de óleo utilizada, de acordo com a estequiometria da reação de síntese. A massa molar do óleo foi determinada aplicando-se a seguinte fórmula:

$$\text{MM do triglicerídeo} = \frac{(\% \text{ molar ésteres} \times \text{MM ácido graxo})}{\sum \% \text{ molar}} \times 3 + 38$$

Tabela 5.8 – Rendimento do biodiesel metílico de mamão Golden

<i>Óleo</i>	<i>Biodiesel (MT)</i>	<i>Biodiesel (MT)/(MP)</i>	<i>Taxa de conversão (%)</i>
869,39 g (1 mol)	874,03 g (3 moles)	150,80 g (MT)	100
150,01 g	150,80 g	139,18 g(MP)	92,70

MT = massa teórica

MP = massa prática

5.9 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DE MAMÃO (CULTIVAR GOLDEN)

Os resultados obtidos em relação às características físico-químicas do biodiesel do cultivar Golden estão demonstrados na tabela 5.1.

Resultados similares podem ser estimados em relação ao biodiesel dos cultivares Havaí e Formosa e razão da semelhança na composição em ácidos graxos e teor em ácidos graxos.

Os métodos analíticos monitorados neste trabalho estão relacionados com o controle da composição e/ou pureza do biodiesel, segurança no transporte, eficiência do combustível quanto à qualidade de ignição e desempenho em baixas temperaturas.

As propriedades físico-químicas monitoradas foram comparadas com as especificações regulamentadas pela ANP e estão discutidos brevemente a seguir.

Tabela 5.9 – Características físico-químicas do biodiesel de mamão Golden

Parâmetros	Biodiesel	ANP Regulamento técnico1/2008
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,35	máx. 0,5
Umidade (%)	0,04	máx. 0,05
Glicerina Livre (%)	0,003	máx. 0,02
Glicerina total	0,21	máx. 0,25
Índice de iodo	76,5	Anotar
Número de cetano calculado	62,83	Anotar
PN (°C)	1	NE
PF (°C)	- 1	NE
PEFF (°C)	-4	7
Densidade específica (g/cm ³)	0,8820	0,850 – 0,900
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹)	5,3	3,0 – 6,0
Ponto de fulgor (° C)	137,6	mín. 100
Índice de saponificação	184,73	não regulamentado

a) Índice de acidez

O índice de acidez, expresso como a massa de KOH em mg necessária para neutralizar 1g de amostra, correspondeu a (0,35) e estava dentro das especificações da ANP, cujo valor máximo permitido corresponde a 0,50 mg/g. Este resultado evidenciou que o biodiesel tinha um teor de ácidos graxos livres muito baixo (0,18) e como consequência estava com sua integridade química preservada.

b) Umidade

O teor de umidade presente no biodiesel foi de 0,04%, abaixo do limite máximo permitido pela ANP (0,05%). Este teor de umidade foi considerado insuficiente para provocar a reação indesejada de formação de ácidos graxos livres (água dissolvida) ou crescimento de microorganismos (água livre) e, como consequência, levar a problemas no motor.

c) Glicerina livre e total

Os teores percentuais de glicerina livre (0,003%) e total (0,21%) que correspondem respectivamente a glicerina livre, e glicerina livre mais a glicerina ligada foram menores do que os especificados pela ANP 0,02% (glicerina livre) e 0,25% (glicerina total) e demonstraram uma ótima conversão do óleo em biodiesel. Estes são compostos não voláteis, quando presentes prejudicam a combustão e causam a formação de depósitos no motor.

d) Índice de iodo

Corresponde a massa de halogênio expressa como I_2 absorvida por 100g de amostra. O índice de iodo foi de 76,5. Sua determinação foi importante porque o resultado confirmou o elevado grau de monoinsaturação dos ésteres metílicos determinado anteriormente pela cromatografia gasosa como também a integridade da composição química do biodiesel. Quanto as especificações da ANP, não há limites recomendados para este parâmetro.

e) Índice de cetano (IC)

É um parâmetro utilizado para fazer a correlação com o número de cetano (NC), uma propriedade físico-química que determina o poder de ignição do biocombustível. O IC aumenta com o alongamento da cadeia de ésteres metílicos e decresce com o aumento do número de insaturações e/ou ramificações na cadeia carbônica. Logo, conclui-se que o IC está relacionado com os índices de saponificação (NS) e iodo (NI) que indicam respectivamente o peso molecular médio dos ésteres do biodiesel e o grau de insaturação. Na determinação do Índice de cetano usou-se a equação abaixo de acordo com (AZAM ET. AL., 2005).

$$IC = 46,3 + (5458/ NS) - 0,225 \times NI$$

O número de cetano do oleato de metila, palmitato de metila e estearato de metila, ésteres majoritários presentes no biodiesel de mamão, são respectivamente 59,3, 85,9 e 101 de acordo com Teste de Qualidade de Ignição (IQT). O método IQT, é a base da norma ASTM D 6890, que apresentou maior reprodutibilidade dos resultados em relação ao método da norma ASTM D 613 de acordo com Knothe et al. (2006). O índice de cetano calculado neste trabalho (62,83) parâmetro equivalente ao número de cetano, está bem acima dos valores

mínimos padronizados pela ASTM D 6751 e EM 14142 de respectivamente 47 e 51, além de ser bem maior que os valores relatados anteriormente por Knothe et al.(2006) para o biodiesel de soja (46,5) com excessão do biodiesel obtido do óleo da moringa oleifera (67,07) divulgado por Rashid et al. (2008). No entanto, esse valor ultrapassa o limite máximo (65) recomendado pela ASTM D 6751 (DAUBDOUB; BRONZEL,2009).

O biodiesel de mamão (cultivar Golden) apresentou 69,78% de oleato de metila, 18,89% de palmitato de metila e 5,20% de estearato de metila, que percentualmente de acordo com o IQT corresponderia respectivamente aos seguintes NC: 41,37, 16,22 e 5,25 com NC total de 62,84. Este valor correspondeu a uma variação de + 0,01 em relação ao IC calculado com valores experimentais dos índices de saponificação e iodo da equação proposta por Azam et al.(2005) concluindo-se ser a mesma adequada para a avaliação da qualidade de ignição do biodiesel.

Ponto de névoa (PN) e ponto de fluidez (PF)

São propriedades de fluxo a frio que são determinadas pelas quantidades de ácidos graxos saturados do biodiesel que tendem a formar cristais em temperaturas mais baixas. O diâmetro e espessura dos cristais podem prejudicar o fluxo do biodiesel ou levar ao entupimento do filtro ou tubulações. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis com [diâmetro (d) $\leq 0,5$ mm] é denominada de ponto de névoa e a temperatura abaixo do ponto de névoa (PN) onde os cristais com diâmetros maiores ($d \sim 0,5 - 1$ mm x 0,01 mm de espessura) se aglomeram restringindo ou impedindo o fluxo do combustível nos filtros ou tubulações e filtros chama-se ponto de fluidez (PF).

Os resultados obtidos de 1 °C e -1 °C respectivamente para o ponto de névoa e ponto de fluidez foram considerados excelentes em razão do teor regular de ácidos graxos saturados totais (24,71%) e de se tratar de biodiesel puro. Estes valores estão bem próximos dos pontos de névoa e fluidez divulgados na literatura para o biodiesel de soja de respectivamente 0 °C e -2 °C que possui um pouco mais que a metade do total de ácidos graxos saturados de (15%) em relação ao biodiesel de mamão. A proximidade desses resultados pode ser compreendida pela demonstração em publicações de uma correlação exponencial entre o ponto de névoa e o conteúdo de gorduras saturadas. O abaixamento de gorduras saturadas no biodiesel de soja de 15 para 10% causa um efeito relativamente pequeno quando comparado com a mudança para 3,5% (KNOTHE ET. AL, 2006). No entanto, o ponto de névoa e fluidez do biodiesel da

Moringa oleifera cujo teor de ácidos graxos saturados totais corresponde a 23,6%, logo muito próximo ao teor apresentado pelo biodiesel do mamão (24,71)% foi de respectivamente 18 e 17 graus. Na composição de ácidos graxos saturados deste biodiesel destaca-se o ácido behênico C (22:0) com um percentual de (7,1) entre todos os ácidos graxos e de 29,95% em relação aos ácidos graxos saturados totais, e o ácido araquídico (4,0)% entre todos os ácidos graxos e (16,7%) em relação aos ácidos graxos saturados totais. Estes ácidos graxos saturados de longas cadeias apresentam elevados pontos de fusão e se cristalizam em temperaturas maiores que os ácidos palmítico e esteárico presentes em teores respectivamente de 27,42% e 25,31% em relação aos ácidos graxos saturados totais deste biodiesel. De acordo com Imahara et al. (2006), o importante nas propriedades de fluxo não seria a natureza dos ácido graxos mas o teor total. No entanto, a presença dos ácidos behênico e araquídico no biodiesel da Moringa oleifera evidenciaram a influência significativa da natureza dos ácidos graxos nas propriedades de fluxo do biodiesel já que o teor total de ácidos graxos saturados deste biodiesel é quantitativamente comparável ao biodiesel de mamão.

g) Ponto de entupimento do filtro a frio (PEFF)

Método que prediz a temperatura mínima de operabilidade do combustível, independentemente das medidas de PN e PF. Este método exige o resfriamento de amostra de biodiesel a uma velocidade específica e a sua respectiva filtração em um filtro de porosidade específica. O PEFF é então definido como a menor temperatura em que 45 mL do biodiesel passa com segurança através do filtro em um tempo de 60s.

O ponto de entupimento do filtro a frio ocorreu na temperatura de -4°C , inferior ao biodiesel metílico de soja e de girassol (-2°C) apesar do teor mais elevado de ácidos graxos saturados.

De acordo com pesquisas de diversos autores relatadas por Knothe et al. (2006), um biodiesel de soja ideal deveria ter um teor baixo de ácidos graxos saturados (3%) e um elevado teor de ácido oléico (71,3%). Esta composição conferiria ao biodiesel ótimas propriedades de ignição e de fluxo correspondentes respectivamente a um NC de 55,43, idêntica ao do oleato de metila e ponto de entupimento de -21°C .

O biodiesel de mamão do cultivar Golden foi diferente do biodiesel de soja ideal porque apresentou um teor bem maior em ácidos graxos saturados que lhe conferiu menores propriedades de fluidez. No entanto, esta mesma característica associada ao elevado teor de

ácido oléico (69,78%) e baixo teor de polinsaturados (4,84%) tornaram suas propriedades de ignição superiores com IC calculado de 62,84. No entanto, a sua proximidade do ideal poderia ser facilmente atingida com um processo de winterização onde os teores dos ácidos graxos saturados de maior ponto de fusão, seriam reduzidos.

h) Densidade

A densidade do biodiesel é uma propriedade útil porque permite identificá-lo e evidencia também que houve a reação de esterificação. Normalmente a reação de esterificação reduz a densidade do biodiesel. A densidade diminui com o aumento de temperatura e, portanto é importante para efeito comparativo que seja medida na mesma temperatura do óleo. A densidade do biodiesel Golden (0,8820) determinada na temperatura de 25 °C foi menor que do óleo Golden (0,9081) como era esperado. De acordo com a ANP ele deve ser anotada.

i) Viscosidade Cinemática

Parâmetro considerado muito importante para o controle de qualidade do biodiesel porque líquidos muito viscosos podem prejudicar o funcionamento das bombas de injeção e levar ao entupimento das tubulações e filtros.

A viscosidade cinemática a 40 °C determinada foi de 6,0 mm²/s. Os valores individuais de viscosidade cinemática do oleato de metila, palmitato de metila e estearato de metila são respectivamente 4,51, 4,38, e 5,85 mm²/s de acordo com Knothe e Steideley (2005). Como o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos e a viscosidade é uma propriedade diretamente relacionada com a composição e percentual dos ésteres majoritários o resultado obtido, está em concordância com os valores individuais de viscosidade dos componentes ésteres metílicos do biodiesel de mamão. O resultado obtido está dentro limite máximo estabelecido pela ANP entre 3,0 – 6,0 mm²/s

j) Ponto de fulgor

O ponto de fulgor do biodiesel, a menor temperatura na qual uma fonte de ignição é capaz de causar combustão do biodiesel, foi de 137,6 (biodiesel destilado). Este parâmetro é

diretamente influenciado pelo teor de álcool residual.. Trabalhos sobre a influência do teor de álcool residual no ponto de fulgor do biodiesel evidenciaram que concentrações de álcool até um máximo de 0,3%*m/m* resultam em ponto de fulgor superior a 100 (limite mínimo especificado pela ANP). Concluiu-se que o biodiesel estava com um baixo teor de álcool residual.

5.10 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO BIODIESEL

Este estudo teve como objetivo determinar a viscosidade dinâmica absoluta do biodiesel e a forma de variação do seu deslocamento através da observação entre a taxa de cisalhamento ou grau de deformação em função da força aplicada.

O comportamento reológico referente ao biodiesel pode ser observado na, figura 5.10 onde verificou-se uma relação proporcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento onde a constante de proporcionalidade é por definição a viscosidade dinâmica definida pela seguinte expressão matemática:

$$\tau = \mu \cdot \gamma$$

Em que μ é definida por viscosidade dinâmica absoluta, τ é a tensão de cisalhamento e γ é a taxa de cisalhamento. Quando foi aplicada uma tensão de cisalhamento sobre o biodiesel numa temperatura constante de 25 °C, este sofreu uma deformação proporcional a tensão aplicada com uma viscosidade constante que está demonstrada por uma curva linear no gráfico (figura 5.10), caracterizando um comportamento Newtoniano. A equação foi utilizada para calcularmos a viscosidade absoluta ($5,3 \pm 9,1 \cdot 10^{-5}$ m.Pa.s) . O coeficiente de correlação linear foi 0,99912 com desvio padrão de 0,0242.

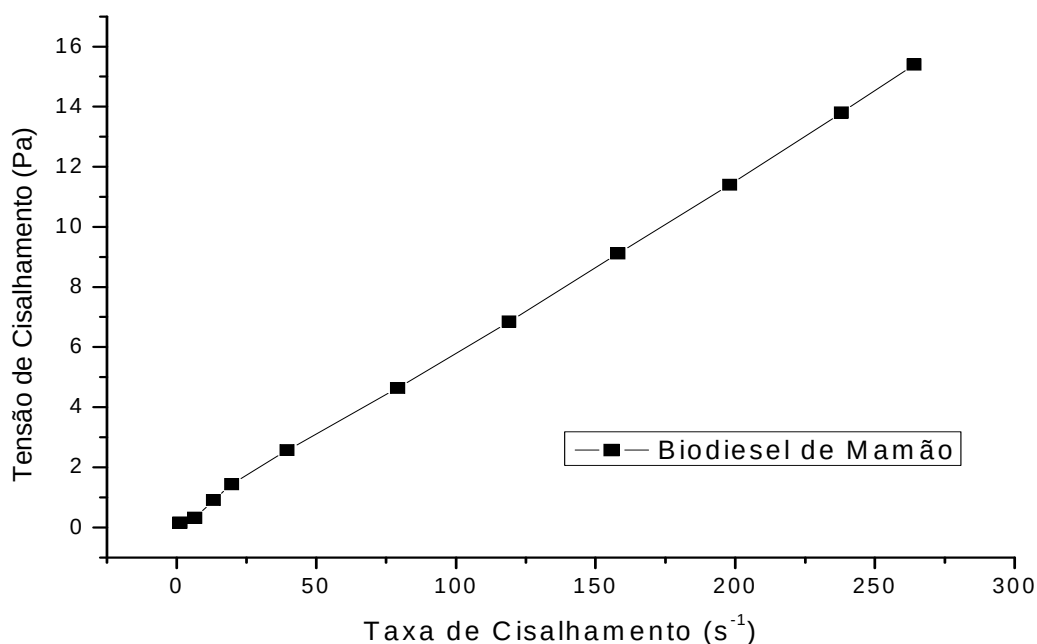


Figura 5.10 – Relação entre tensão e taxa de cisalhamento do biodiesel do mamão (Cultivar Golden)

5.11 COMPORTAMENTO TÉRMICO E OXIDATIVO

5.11.1 Termogravimetria

O comportamento termogravimétrico do biodiesel metílico em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ evidenciou que o evento térmico significativo ocorreu no intervalo entre $155,38\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $279,13\text{ }^{\circ}\text{C}$ onde a perda de massa do biodiesel metílico derivado do óleo do cultivar Golden correspondeu a 95,42% em relação a massa inicial. Esta perda foi atribuída a volatilização do ester metílico majoritário oleato de metila cujo ponto de ebulição é de $218,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura em que observou-se pela curva TG um declínio acentuado da massa do biodiesel. Este ester metílico representa 69,78% dos ésteres metílicos totais do biodiesel.

Os outros 5% da perda de massa ocorreu no intervalo entre $279,13$ e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ que provavelmente correspondeu a volatilização e reações de decomposição dos ésteres metílicos de maior ponto de ebulição como o palmítico e esteárico cujos pontos de ebulição são respectivamente de 415 e $442\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes eventos podem ser observados pelas curvas TG e DTG nas figuras 5.11 (a) e 5.11 (b) a seguir.

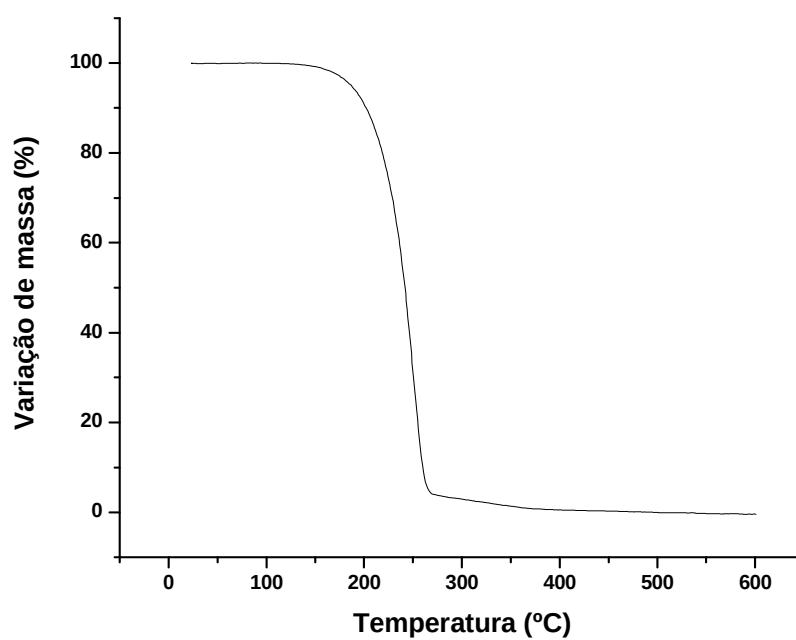


Figura 5.11 (a) – Curva TG do biodiesel metílico de mamão

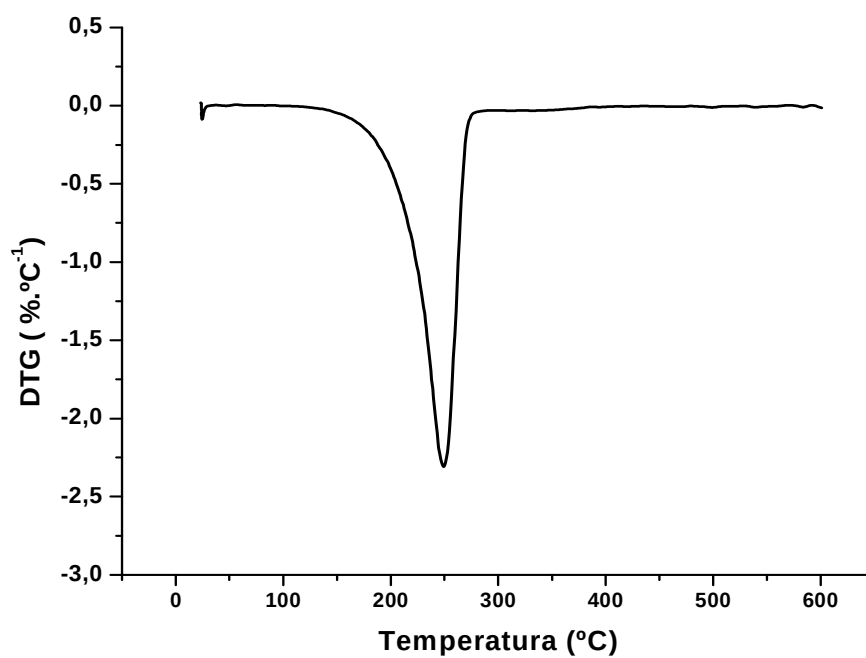


Figura 5.11 (b) - Curva DTG do biodiesel metílico de mamão

5.11.2 Análise térmica diferencial (DTA)

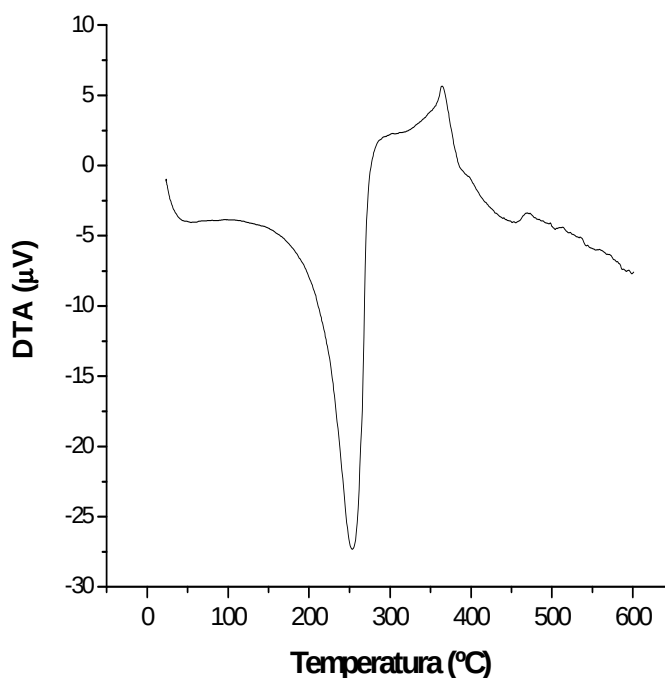


Figura 5.11.2 – Curva DTA do biodiesel metílico de mamão

A análise térmica diferencial do biodiesel metílico do mamão (Cultivar Golden) figura 5.11.2 acima, demonstrou uma transição endotérmica no intervalo entre 155 a 270 °C que correspondeu na TG a uma perda de massa de 95% relacionada principalmente a volatilização do oleato de metila, éster majoritário. Após esta transição endotérmica ocorreram duas transições exotérmicas nos intervalos entre 300 a 400 °C com o pico em 350°C e a segunda entre 450 a 600°C com o pico em 460°C. Estas transições exotérmicas em temperaturas mais elevadas estão associadas a decomposição termo-oxidativa do biodiesel.

5.11.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O perfil do DSC em atmosfera de ar confirmou as três transições evidenciadas pela análise térmica diferencial (DTA) e indicou outra. Os picos de transição foram 250 °C para a transição endotérmica e 350, 450 e 500 °C para as transições exotérmicas.

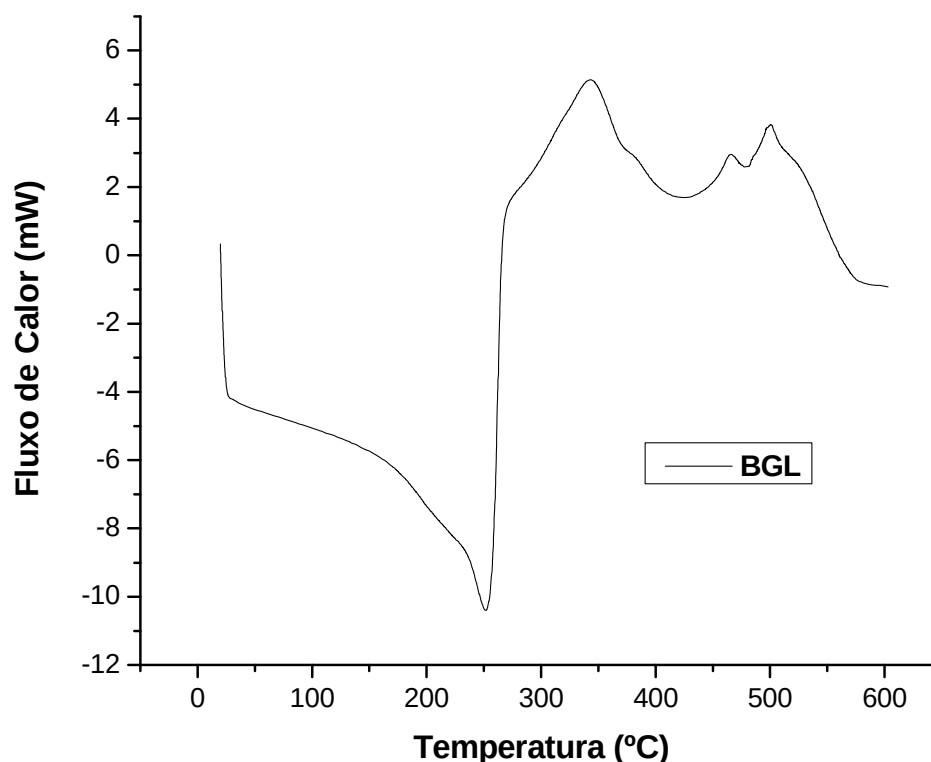


Figura 5.11.3 – Curva DSC do biodiesel metílico de mamão

5.11.4 Calorimetria a exploratória modulada (TMDSC)

A análise das curvas obtidas com a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (TMDSC) foi importante porque demonstrou o comportamento térmico do biodiesel metílico de mamão no intervalo de (25 a 360°C) e também possibilitou a observação de variações entálpicas em intervalos de temperaturas mais baixos (25°C a -60°C) onde pode-se confirmar as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de mamão determinadas anteriormente através dos pontos de névoa e ponto fluidez.

Observou-se que o início da mudança de fase (líquido - sólido) correspondente ao ponto de névoa (PN) ou temperatura onset durante o resfriamento, correspondente a formação dos primeiros cristais, iniciou na temperatura de 0°C. Em seguida, o biodiesel metílico apresentou dois picos exotérmicos nas temperaturas de -1°C e -50°C correspondentes respectivamente os pontos de fluidez e congelamento total do fluido.

A análise do intervalo de aquecimento entre -60°C a 325 °C demonstrou um comportamento semelhante em relação a mudança de fase. O início, passagem (sólido-líquido) ocorreu na temperatura de -1°C e o pico endotérmico correspondente a fusão ocorreu

na temperatura de 1°C. Este fato é explicado porque na mudança de fase de uma estrutura mais organizada para uma mais desorganizada a energia requerida é maior em razão da coesão entre as moléculas do estado sólido, deslocando a curva de fusão para uma temperatura levemente acima da curva de solidificação (figura 5.12.4) a seguir.

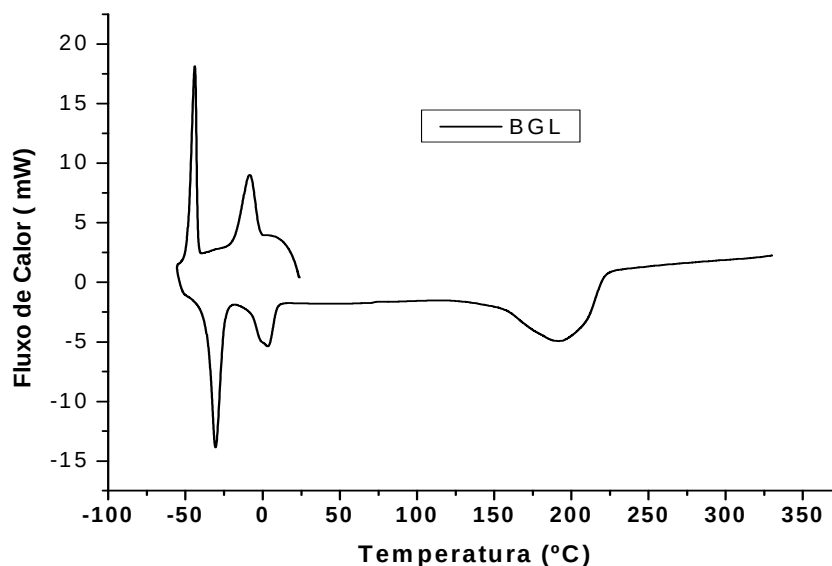


Figura 5.11.4 – Curvas TMDSC do biodiesel metílico

No intervalo de aquecimento entre 25°C a 155°C não houve nenhuma variação de entalpia indicando a estabilidade do biodiesel até essa temperatura, onde iniciou-se um evento endotérmico irreversível no intervalo entre 155°C a 225°C, correspondente ao início e término da volatilização e decomposição dos ésteres metílicos majoritários.

Os eventos observados de total decomposição evidenciados em temperaturas maiores nas curvas DSC não foram evidenciados nesta técnica em razão da temperatura limite da técnica ter sido 325°C.

5.11.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

A curva PDSC no modo não isotérmico está apresentada na figura 5.16. A partir desta é possível determinar a temperatura inicial de oxidação (OIT), a temperatura de oxidação (OT) e temperatura máxima do pico para o biodiesel metílico. A temperatura inicial de oxidação ocorre em torno de 155°C, provavelmente referente à primeira etapa da oxidação (iniciação). A temperatura de oxidação ocorreu em torno de 200°C, onde houve a primeira transição exotérmica atribuída à etapa de propagação do processo oxidativo onde evidencia-se logo após outros dois picos exotérmicos nas temperaturas de 225 °C e 250°C. Observou-se

em seguida a polimerização seguida de combustão no intervalo entre 300 - 400 °C da cadeia de ésteres de ácidos graxos alquílicos.

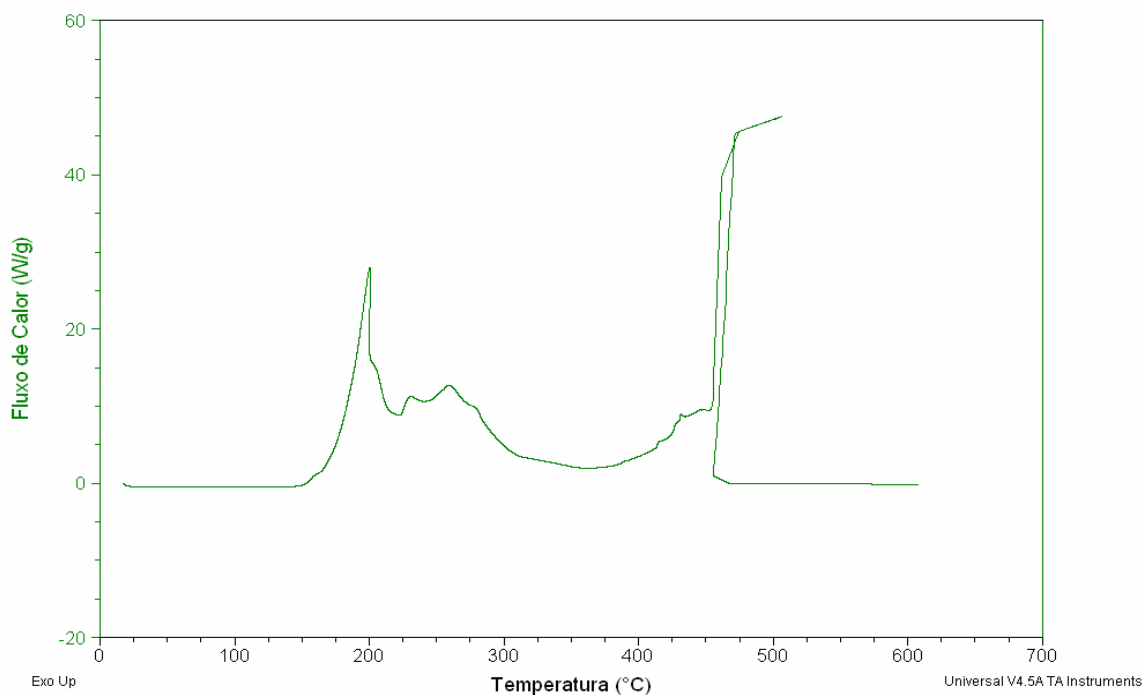


Figura 5.11.5 (a) – Curva PDSC não isotérmica

A curva PDSC isotérmica, na temperatura de 110°C indicou que o biodiesel metílico de mamão apresenta uma estabilidade oxidativa prolongada. A mudança da linha de base ocorreu aos 53 minutos e não houve após esse tempo (10 horas) nenhuma liberação de energia. (figura 5.11.5 b) abaixo.

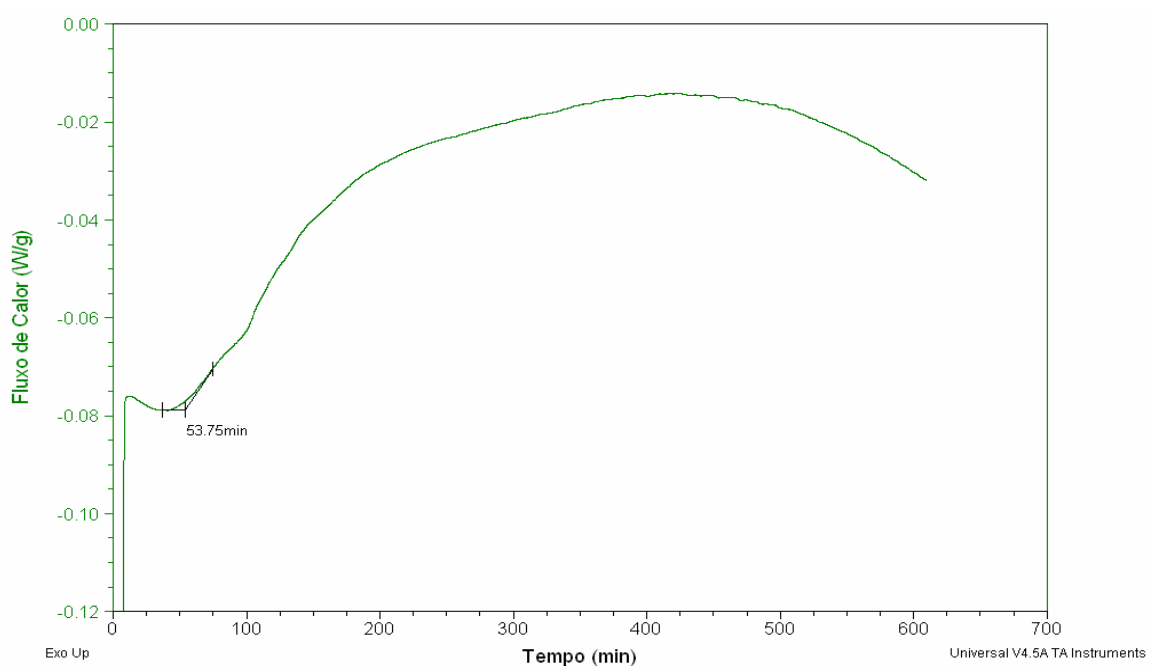


Figura 5.11.5 (b) – Curva PDSC isotérmica

5.11.6 Método Rancimat

O ensaio da estabilidade oxidativa foi realizado em triplicata observando-se uma boa reprodutibilidade dos resultados. Os valores do ponto de indução (PI) e as condições analíticas empregadas estão demonstrados na tabela 5.11.6 ilustrados e na figura 5.11.6.

Tabela 5.11.6 – Parâmetros utilizados no teste Rancimat e pontos de indução

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Velocidade de injeção de ar (L/h)</i>	<i>Ponto de indução (h)</i>
A	110	10	> 25
B	110	10	> 25
C	110	10	> 25

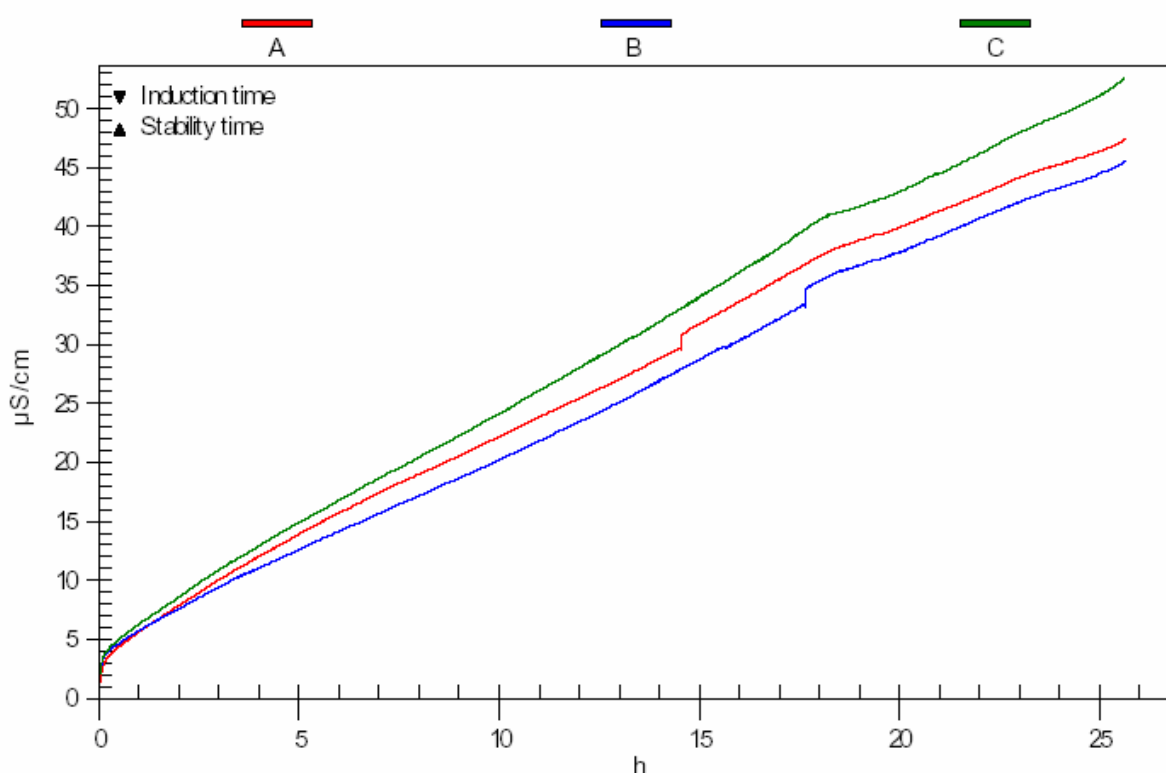


Figura 5.11.6 – Tempo de indução do biodiesel metílico de mamão

Observou-se que o tempo de indução para o biodiesel metílico de mamão foi superior a 25 horas e neste período não houve nenhuma variação súbita de condutividade elétrica até 200 $\mu\text{S/cm}$ como indicado na norma. O resultado demonstrou uma estabilidade oxidativa acentuada tendo em vista que tempo de indução obtido foi muito superior ao limite de mínimo de seis horas recomendado pela ANP.

A técnica PDSC apresenta vantagem em relação a técnica Rancimat porque requer uma quantidade mínima de amostra e não há volatilização dos componentes resultantes da decomposição termoxidativa em razão da elevada pressão em que a amostra é submetida. Além disso, esta técnica permite a determinação da temperatura e tempo inicial de oxidação o qual é evidenciado pela mudança na linha de base e também da temperatura de oxidação que detecta a primeira variação de entalpia. Isto a torna mais precisa em relação a técnica Rancimat na qual o ponto de indução ou o tempo oxidação é determinado a partir da detecção da formação de composto voláteis derivados do processo de oxidação. Portanto, o tempo inicial de oxidação não é previamente determinado como ocorre na técnica PDSC.

Os resultados deste estudo estão de acordo com a predição de estabilidade oxidativa elevada esperada para este composto derivado de uma matéria - prima, cuja composição em ácidos graxos é muito superior aos óleos vegetais alimentícios convencionais como soja, girassol, colza, milho entre outros que apresentam elevado teor de ácidos graxos diinsaturados e que por essa razão, não originam biodieseis com estabilidade oxidativa recomendada pela ANP sendo necessário a adição de antioxidantes.

Até hoje, não foi divulgado nenhum estudo na literatura sobre estabilidade oxidativa de biodiesel de mamão, contudo, Jorge e Malacrida (2008), demonstrou que a adição de extratos etéreos de sementes de mamão Formosa nas concentrações 200, 500 e de 800mg /Kg ao óleo de soja inibiram formação de peróxidos em 9,3, 39,4 e 43,6%, respectivamente após dois dias de aquecimento em estufa a 60 °C.

5.11.7 Método da estufa

A estabilidade oxidativa do biodiesel de mamão pelo método da estufa está demonstrada respectivamente na tabela e figura 5.11.7 a seguir.

Tabela 5.11.7 – Avaliação do índice peróxido pelo método da estufa

Tempo (horas)	Índice de peróxido do óleo	Índice de peróxido do bio
0	1,1	0,8
24	1,9	1,1
48	7,4	8,3
72	12,9	17,8
96	23,5	24,1
240	28,9	32,9
264	28,9	40,1
288	34,8	40,2
312	34,8	46,2
384	40,3	46,2
408	40,3	56,3
504	47,8	56,3
528	47,8	58,4
600	47,8	58,4

A tabela 5.11.7 demonstra o aumento do índice de peróxido do óleo e do biodiesel de mamão que submetidos a uma temperatura constante de 65 °C na estufa, após um período de 600 horas (25 dias), não atingiram um índice de peróxido de 100 meq/kg da amostra, valor necessário para mudança de potencial elétrico em equipamento automatizado baseado em medida de condutividade elétrica como Active Oxygen Method (AOM) e Rancimat cujo valor marca o início do período de indução pela formação de compostos voláteis (DE MAN ET AL., 1987).

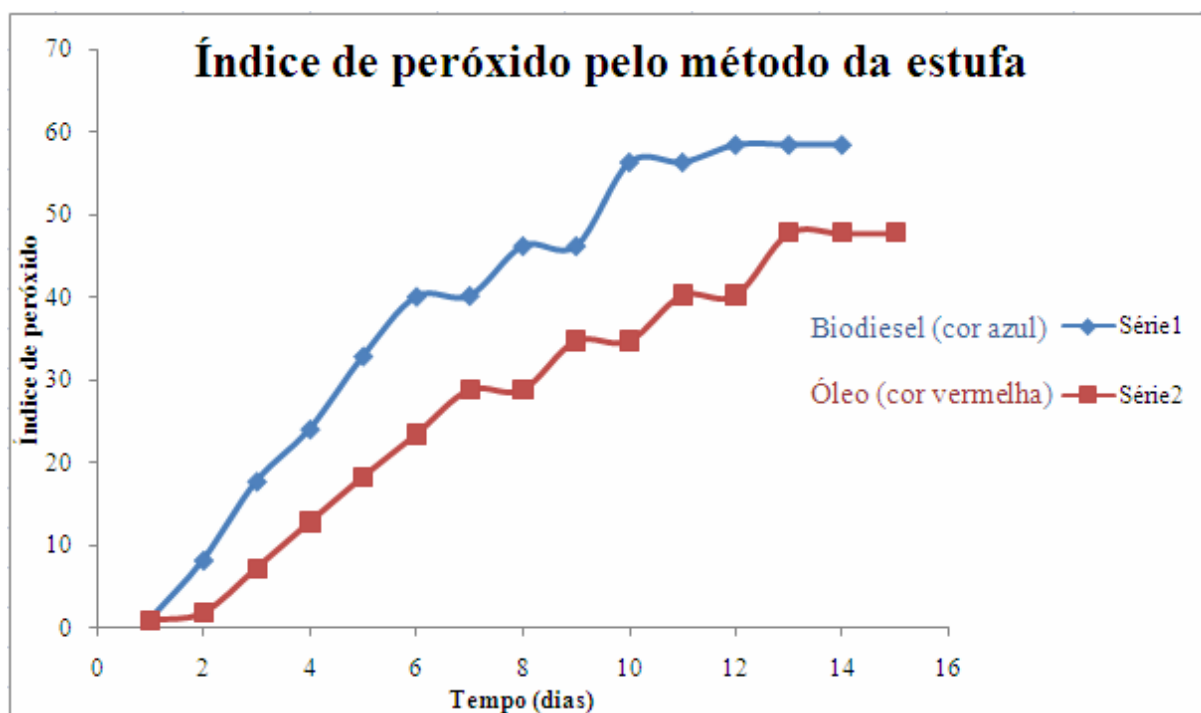


Figura 5.11.7 – Estabilidade oxidativa do biodiesel de mamão pelo método da estufa

A figura 5.11.7 ilustra que após 21 dias de experimento, 504 horas, inicia-se a estabilização do valor de peróxido tanto para o óleo quanto para o biodiesel. Observa-se claramente que o óleo apresenta uma estabilidade oxidativa bem mais acentuada em relação ao biodiesel justificada pela presença de antioxidantes em sua composição que perdem sua atividade na reação de síntese do biodiesel por serem substâncias termolábeis.

Em experimento semelhante realizado com o biodiesel de girassol por Ferrari (2009) os índices de peróxido para três amostras de biodiesel em teste de estufa a 65 °C foram de 300meq/kg para 168 horas (7 dias) de teste. Um índice extremamente elevado para o referido biocombustível demonstrando sua susceptibilidade à oxidação, quando sob a ação de fontes de calor. Este resultado demonstra a superioridade do biodiesel de mamão frente aos derivados de óleos vegetais ricos em ésteres graxos poliinsaturados como os óleos de soja, canola, milho e girassol que precisam ser acrescidos de antioxidantes para apresentarem uma melhor estabilidade ao calor.

5.12 ACIDEZ DO ÓLEO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE COLETA E ESTOCAGEM DA SEMENTE

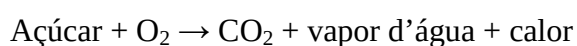
A acidez é uma propriedade físico-química que apresenta uma variação considerável e que está relacionada com a forma de tratamento da semente após sua retirada do fruto. A investigação dos diferentes níveis de acidez em óleos de mamão foi considerada importante para avaliar o grau de atividade hidrolítica e lipolítica nas sementes em diferentes condições de coleta e armazenamento, considerando-se que para o aproveitamento do resíduo pontos críticos de controle devem ser considerados.

A tabela 5.12 demonstra os resultados na variação da acidez de óleos de mamão obtidos de sementes de diversas origens e que receberam tratamentos diferenciados em relação a forma de coleta, tipo de coletor, temperatura e tempo de estocagem.

Tabela 5.12 – Relação acidez do óleo e tratamento prévio da semente

<i>Estado original da coleta</i>	In natura c/ resíduos de polpa	In natura s/ resíduos de polpa	Secas escarificadas	Secas trituradas escarificadas
<i>Tipo de Coletor</i>	Recipientes de plástico lacrados	Recipientes de plástico lacrados	Sacos de plástico lacrados	Recipientes de plástico lacrados
<i>Temperatura de estocagem</i>	Refrigeração	Refrigeração	Ambiente	Ambiente
<i>Tempo de estocagem</i>	01 semana	01 semana	03 meses	06 meses
<i>Acidez do óleo bruto</i>	1,0 -1,95	0,98 - 1,5	6,5 - 8,5	28

Observou-se que as sementes guardadas com polpa sob refrigeração apresentaram uma acidez maior em relação as que foram armazenadas sem polpa. A variação de acidez entre 1,0 -1,95 pode estar relacionada com o tempo entre a coleta e armazenamento da semente sob refrigeração que favoreceu a formação de maior produtos de atividade respiratória: CO₂, vapor d'água e calor conforme equação a seguir.



Devido a produção de calor e vapor d'água, a atividade respiratória das sementes fica mais intensificada e, conseqüentemente, mais vapor é produzido, possibilitando a elevação da

umidade relativa do ar e da temperatura dentro da semente. Como resultado, o ambiente fica mais propício a intensificação do metabolismo das sementes com variações físico-químicas. As sementes sem polpa, apresentaram uma variação de acidez menor em consequência da redução do açúcar.

As sementes secas e escarificadas armazenadas a temperatura ambiente apresentaram uma acidez acentuada em consequência da elevação da temperatura e umidade relativa entre as sementes. Este resultado demonstrou que as sementes devem ser armazenadas sem polpa, secas e sob refrigeração para redução da atividade respiratória e metabólica e obtenção de um óleo de baixo acidez.

5.13 CINÉTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA

Este estudo teve como objetivo observar a taxa de conversão do óleo de mamão de elevada acidez em biodiesel por catálise ácida considerando-se que o objetivo principal deste trabalho foi enfatizar o aproveitamento de sementes de mamão de diversas origens cujos óleos certamente vão apresentar graus variados de acidez. Os experimentos foram realizados com álcool metílico PA (99,5%) em razão de apresentar menor teor residual de água em relação ao etílico minimizando o risco da reversibilidade da reação.

Nos experimentos a razão molar óleo-álcool escolhida (1:9) e a temperatura do meio reacional (82 °C), foram elevadas e constantes, sendo a única variável, a concentração do catalisador que foi adicionado nas seguintes concentrações: 1% e 1,4%.

Esta escolha veio da observação de trabalhos publicados visando a síntese do biodiesel com óleos vegetais de elevada acidez onde se evidenciou que o ponto ótimo da reação de esterificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo, estava relacionado principalmente com a interação sinérgica entre os fatores alta temperatura que acelerava a cinética da reação e alta razão molar que aumentava a superfície de contato óleo- álcool proporcionando um maior rendimento de ésteres.

A esterificação foi acompanhada pela CCD e pela redução do índice de acidez do meio reacional com a retirada de alíquotas no período entre um a oito horas de reação por método titulométrico s (tabelas 5.13.1 e 5.13.2) Os experimentos foram realizados no óleo que apresentou maior índice de acidez (28%).

Tabela 5.13.1 – Nível de conversão do óleo em ésteres com 1% de H₂SO₄ (catalisador)

<i>Tempo reação (h)</i>	<i>Índice de acidez mg (KOH) /g</i>	<i>Ésteres (%)</i>
0	28	0
1	10,09	64
3	3,87	86,17
5	3,52	87,42
7	3,31	88,18
8	3,31	88,18

Tabela 5.13.2 – Nível de conversão do óleo em ésteres com 1,4% de H₂SO₄

<i>Tempo/ Reação (h)</i>	<i>Índice de acidez mg (KOH) /g</i>	<i>Ésteres (%)</i>
0	28	0
1	9,54	65,93
3	3,43	87,75
5	3,32	88,13
7	3,12	88,86
8	3,12	88,86

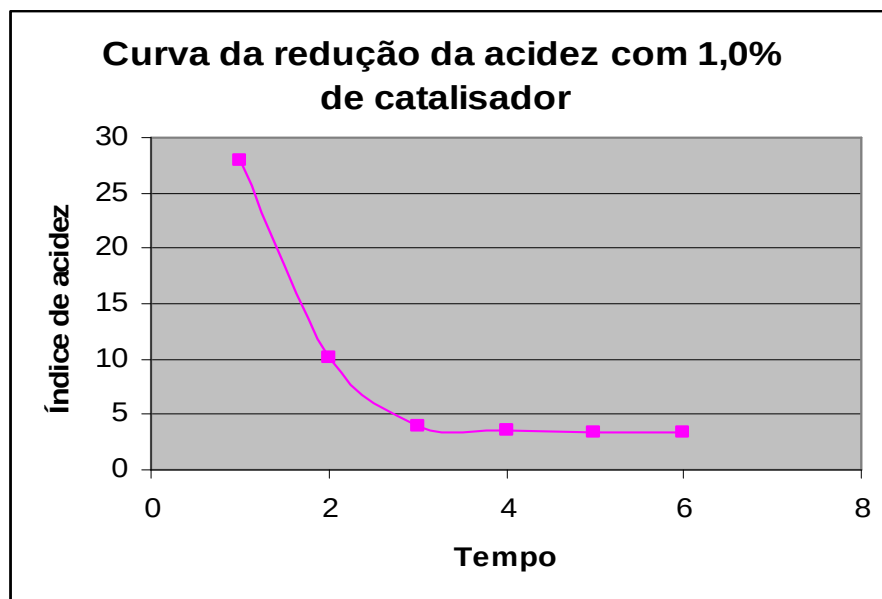


Figura 5.13.1 – Cinética da transesterificação ácida com 1% de H_2SO_4

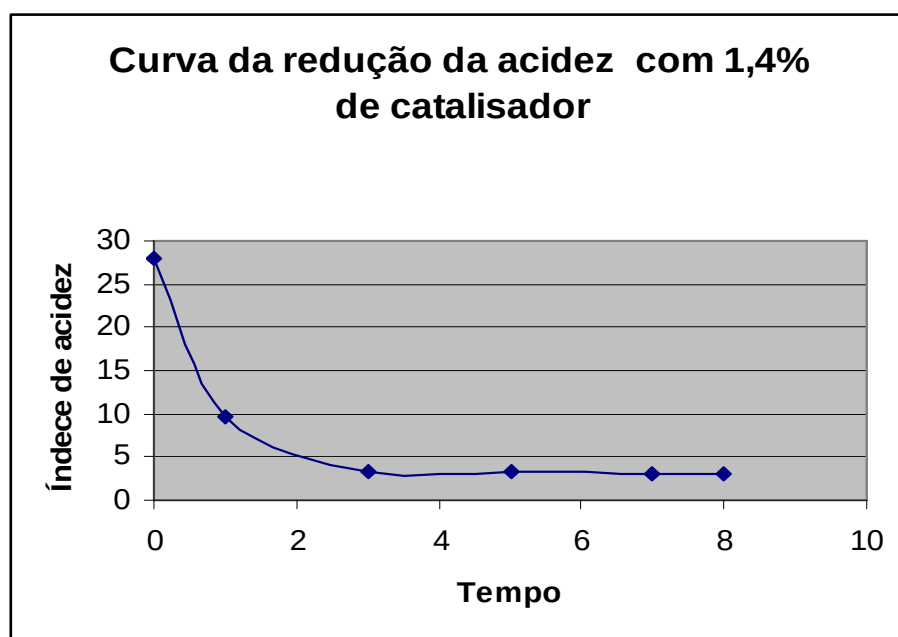


Figura 5.13.2 – Cinética da transesterificação ácida com 1,4% H_2SO_4

Tabela 5.13.3 – Segunda etapa da esterificação (1,0% de catalisador)

<i>Tempo/Reação</i> (h)	<i>Índice de acidez</i> <i>mg (KOH) /g</i>	<i>Ésteres</i> (%)
0	3,31	88,18
1	2,1	92,5
2	1,8	93,57
3	1,8	93,57

Tabela 5.13.4 – Segunda etapa da esterificação (1,4% de catalisador)

<i>Tempo/Reação</i> (h)	<i>Índice de acidez</i> <i>mg (KOH) /g</i>	<i>Ésteres</i> (%)
0	3,12	88,86
1	1,97	92,96
2	1,60	94,28
3	1,60	94,28

Os resultados demonstraram que o percentual de conversão dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos foi bastante elevado na primeira hora de reação atingindo mais de 60% de conversão para ambas as concentrações de catalisador. Um segundo estágio de conversão bastante significativo na conversão ocorreu entre a primeira e terceira hora de reação, onde a conversão chegou a valores de 86,17% e 87,75% respectivamente para seguintes variações na concentração do catalisador: 1% e 1,4. Entre três a cinco horas a variação de conversão nas duas concentrações de catalisadores é de apenas 1% reduzindo para 0,2% entre 5 a 7 horas quando atingiu o seu ponto de estabilização. A observação dos resultados permitiu evidenciar que a variação na concentração do catalisador de 1 para 1,4% não foi muita significativa no processo de conversão evidenciando que a concentração de 1% é eficaz na redução da acidez do meio reacional sendo economicamente mais viável.

Na primeira etapa de esterificação (figura 5.15.4) a conversão em ésteres metílicos atingiu um máximo de 88% em ambas as concentrações de catalisador, no entanto, não foi suficiente para reduzir a acidez do biodiesel a (1%), valor mínimo recomendado a uma nova

transesterificação alcalina. Numa segunda etapa (two steep) o rendimento dos ésteres metílicos para as concentrações de 1,0 e 1,4% chegou respectivamente a 93,57 e 94,28% com a redução da acidez para valores de 1,8 e 1,6 mg de KOH/g respectivamente que após purificados foram reduzidos aos valores de 1,2 e 0,95 mg de KOH/g , aceitáveis a uma nova transesterificação alcalina. A taxa de conversão em ésteres metílicos da 1ª etapa está demonstrada abaixo pela CCD.

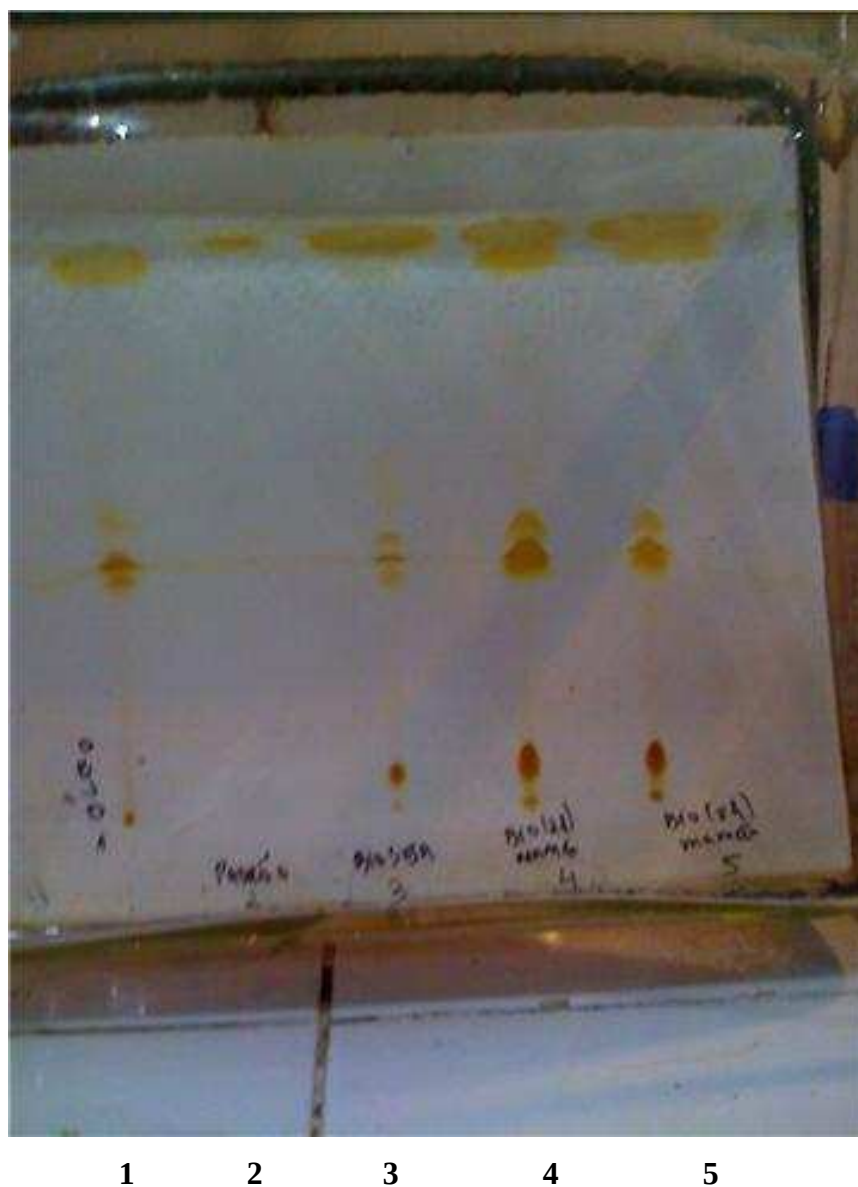


Figura 5.13.3 – CCD da conversão em ésteres metílicos

O Rf dos padrões e biodiesel obtido está demonstrado na tabela 5.13.5 a seguir.

Tabela 5.13.5 – Rf dos padrões e biodiesel na 1ª etapa da transesterificação ácida

<i>Substância</i>	<i>Rf</i>	<i>Tempo</i>
1. Triglicerídeo	0,86	0
2. Padrão éster	0,91	0
3. Biodiesel soja CB	0,90	20 min
4. Biodiesel mamão CA	0,91	120 min
5. Biodiesel mamão CA	0,91	480 min

CB = Catálise básica

CA = catálise ácida

A comparação entre as placas de conversão do biodiesel por catálise ácida e básica com os padrões e do óleo com o padrão pode ser vista em anexo E.

5.14 TESTE DE CONSUMO

O consumo em litros por hora do diesel e suas misturas com o biodiesel, utilizando gerador de energia está apresentado na tabela abaixo.

Tabela 5.14 - Consumo em L/h do biodiesel de mamão puro e suas misturas com diesel em relação ao diesel

<i>Combustível</i>	<i>Consumo (L/h)</i>
Diesel	0,6981
B5	0,625
B10	0,6122
B 20	0,5814
B50	0,5806
B100	0,5837

Os dados representam a média de 03 repetições

Os resultados evidenciam o elevado poder calorífico do biodiesel de mamão e suas misturas com o diesel, onde a partir do B5 já se evidenciou a diferença significativa em relação ao consumo do diesel (10,47%) menor. O consumo foi decrescente em relação ao diesel sendo respectivamente de (16,72 %) e (16,83%) para o B20 e B50. O B100 apresentou

um consumo levemente superior ao B50, entretanto (16,38%) menor em relação ao diesel. A comparação destes resultados com os divulgados por Ferrari et al. (2005) para o consumo do biodiesel de soja e suas misturas com o diesel em teste de motor, evidencia a superioridade do biodiesel de mamão em relação ao de soja, cujo consumo só é inferior ao diesel nas misturas B5, B10 e B20 onde a redução dos percentuais de consumo em relação ao diesel foi respectivamente de 3,17, 5,57 e 1,51%.

A superioridade do biodiesel de mamão em relação ao de soja está relacionada com o teor significativo de ésteres metílicos saturados de cadeia longa como palmitato de metila e estearato de metila de alto poder calorífico, e também do teor elevado de oleato de metila, monoinsaturado de cadeia longa, cujo poder calorífico é superior ao linoleato de metila, éster metílico majoritário no biodiesel de soja.

6 CONCLUSÕES

A análise do rendimento de sementes por fruto demonstrou que há uma diferença muito grande do rendimento das sementes por fruto não havendo uma relação proporcional entre peso de fruto e número de sementes apesar do teor de óleo ser praticamente igual para os três cultivares estudados.

O rendimento do biodiesel calculado considerando-se a produtividade de cada cultivar somou 169 Kg/ha, um valor considerável para o aproveitamento de um resíduo totalmente descartável de peso muito inferior ao grão de soja cuja área plantada é 2,44 vezes maior que o mamão.

De forma semelhante a soja, cujo grão apresenta alto valor comercial pelo aproveitamento integral, a semente de mamão apresentou um alto valor nutricional sendo rica lipídeos, proteínas e minerais como cálcio, ferro e fósforo sendo viável o aproveitamento de sua torta para rações alimentares.

A composição do óleo de mamão com um teor de ácido oléico (C18:1) $\pm$ (70%) e 20% de ácidos graxos saturados (C16:0) e (C18:0) conferem ao óleo e biodiesel dele derivado ótimas propriedades físico-químicas tanto para uso alimentício quanto para fins energéticos de acordo com o Codex Alimentarius e normas da ANP.

O comportamento reológico indicou que biodiesel metílico de mamão apresentou um comportamento newtoniano e uma viscosidade cinemática de 6,0 mm²/s, limite máximo permitido pela ANP, sendo que este valor foi compatível com a viscosidade do seu éster metílico majoritário: oleato de metila (5,85 mm²/s).

O estudo do comportamento do biodiesel em temperaturas baixas e elevadas demonstrou que o mesmo apresenta ponto de névoa de 1 °C e PEFF de 4 °C, limite compatível para todos os estados brasileiros da região norte, nordeste e centro-oeste da e na região sudeste compatível para os estados de Espírito Santo (maior produtor de mamão do Brasil) e Rio de Janeiro durante os 12 meses do ano.

Os estudos de estabilidade térmica evidenciaram que a temperatura inicial de perda de massa na TG (155 °C) coincidiu com o início da variação da entalpia pelo DSC e do evento oxidativo inicial demonstrado na curva PDSC não isotérmica demonstrando estabilidade termoxidativa superior ao biodiesel de soja onde os eventos térmicos similares iniciam na temperatura de 100 °C.

As técnicas Rancimat, PDSC e o método da estufa empregadas nos estudos de estabilidade termo-oxidativa do biodiesel metílico de mamão Golden confirmaram as predições de alta estabilidade oxidativa para um biodiesel derivado de uma matéria-prima de composição química privilegiada e de cadeias carbônicas totalmente dentro das especificações requeridas pelas normas ASTM D 6751 e EN 14214.

Os estudos de variação da acidez do óleo em função da forma de coleta e temperatura de armazenamento das sementes demonstraram que as sementes devem ser acondicionadas sem polpa e sob refrigeração para minimização da atividade hidrolítica e lipolítica e consequente aumento significativo na qualidade do óleo.

A transesterificação por catálise básica na razão molar 1:8, temperatura de 45°C e concentração de 0,5% de catalisador levou a uma taxa de conversão em ésteres metílicos elevada (92,07%), após o processo de purificação.

A transesterificação por catálise ácida na razão molar 1:9 e temperatura de 82 °C ocorreu em maior tempo reacional e com menor taxa de conversão em ésteres metílicos em relação a catalise básica. Foram necessárias duas etapas reacionais para que a conversão em ésteres metílicos nas concentrações de 1 e 1,4% de catalisador fosse máxima, respectivamente de 93,57% e 94,28%, valores tão próximos que contra indicam o uso do catalisador na concentração de 1,4%.

O estudo do consumo do biodiesel metílico puro B100 e suas misturas com o diesel nas concentrações B5, B10, B20 e B50 revelou o alto poder calorífico do biodiesel que na forma de B100 apresentou um consumo de 16,38% menor que o diesel fato até hoje não registrado para qualquer biodiesel puro.

Por fim conclui-se que a semente de mamão e seus subprodutos apresentam excelentes características nutricionais e energéticas que possibilitam seu aproveitamento integral pela indústria alimentícia ou de biocombustíveis tendo em vista a qualidade incomparável da matéria-prima frente a outros óleos vegetais já estudados podendo ser chamado de óleo oliva brasileiro.

REFERÊNCIAS

- A.O.A.C. **Official methods of analysis**. 27th 3. ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.,1990.
- AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines. **J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME**, v.123, p.440 - 447, 2001.
- ALLAN, P. Effects of seeds on fruit weight in *Carica papaya*. **Agroplanta**, v.1, p. 163 - 170, 1969.
- AL-WIDYAN, M.I., TASHTOUSH, G.; ABU-QUDAIS, M. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. **Fuel Processing Technology**, v.76, p. 91-103, 2002.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)**, v.19, p. 353, 2001.
- ASENJO, C. F.; GOYCO, J.A. The characteristics and composition of expressed papaya (*Carica papaya* L.) seed oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.20, n.10, 1943.
- AZAM, M.M.; WARIS, A., NAHAR, N. M. Prospects, and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. **Biomass and Energy**, v.29, p.239 - 302, 2005.
- BADAMI, R.C. & DAULATABAD, D.C. The component acids of *Carica papaya* (*Carica papaya* L.) seed oil. **Journal Science Food Agriculture**, v. 18, p.360 -361, 1967.
- BELL, A. et al. Effects of composition on fat rheology and crystallisation. **Food Chemistry**, v.101, p. 799 - 805, 2007.
- BENASSI, A.C. A economia do mamão. **Toda Fruta**, edição: 24/11/2006. Disponível em: <[http:// www.todafruta.com.br](http://www.todafruta.com.br)>. Acesso em: 24 de março de 2010.
- BONDIOLI, P. et al. The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n.12, p. 822 - 830, 2004.
- BONDIOLI, P. et al. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 105, n. 12, p. 735 – 741, 2003.
- BORNSCHEUER, U. T. Microbial carboxyl esterases: classification, properties and application in biocatalysis. **FEMS Microbiology Review**, v. 733, p.1 - 9, 2002.

BORNSCHEUER, U. T.; KAZLAUSKAS, R.J. **Hydrolases in organic synthesis régio and stereoselective biotransformations**. Wiley: Weinheim, 1999.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**, João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

CARO, Y. et al. Investigation of crude látex from various Carica papaya varietices for lipids bioconversions. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.77, n.8, p. 891-902, 2000.

CASTRO, M.V.L. et al. Rendimento industrial e composição química do milho de alta qualidade protéica em relação a híbridos comerciais. www.agro.ufg.br/pat - **Pesq. Agrop. Trop.**, Goiânia, v. 39, n.3 p. 233-242, jul/set., 2009.

CHAN, JR. H. T. et al. Composition of papaya seeds. **Journal Food. Science**, v. 43, n.1, p. 255 - 256, 1978.

COSTA, V.E.U.; AMORIM, H.L.N. Divulgação: O emprego de lipases como agentes de resolução cinética de enantiômeros em síntese orgânica: aspectos gerais sob a influência do solvente. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 863 - 873, 1999.

DAUBDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 776 - 792, 2009.

DENKER, M. A. Effects of cocoa butter on serum lipids humans historical higlights. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 60, p. 1014 - 1020, 1994.

DE MAN, J. M.; TIE, F.; DE MAN, L. Formation of chain volatile organic acids in the automated AOM method. **Journal of American Oil Chemists` Society**, v. 64, n. 7, p. 993 – 996, 1987.

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dinamic mode pressurized differential scanning calorimetry (P-DSC). **American Society of Agricultural and Biological Engeneers**, v. 49, p. 1633, 2006

EMPRAPA, 2010 – Fruticultura tropical. Artigo técnico n.11. Disponível em: <<http://www.cnpmf.empraba.br/index>>. Acesso em: 24 de março de 2010.

FAO/FAOSTAT, 2003 (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura). Disponível em: <<http://www.faostat.org.br/>> Acesso em: 24 de março de 2010.

FAO/FAOSTAT, 2007 (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura). Disponível em: <<http://www.faostat.org.br/>>. Acesso em 24 de março de 2010.

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

FERRARI, R. A. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v.32, n.1 p. 106 - 111, 2009.

FERREIRA, E. E. et al. Reologia de suspensões minerias: uma revisão, REM: **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 58, p. 83, 2005.

FRANK, J.; GEIL, J. V.; FREASO, R. Automatic determination of oxidation stability of oil and fat products. **Food Technology**, v. 36, n. 6, p. 71-76, 1982.

GAMELIN, C. et al. Evalution of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA and pressure DSC. **Thermochim Acta**, v. 392 e 393, p. 357 e 369, set. 2002.

GIORDANI, R.; MOULIN, A.; VERGER, R. Tributyrolylglycerol hydrolase activity in Carica papaya and other latices. **Phytochemistry**, v.30, n. 4, p. 1069 -1072, 1991.

GORDON, M. H; MURSI, E. A comparison of oil stability based on the method Rancimat with storage at 20 °C. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.6, p. 649 – 651, 1994.

GUIEYSSE, D. et al. Lípase catalysed enantioselective transesterification toward esters of 2-bromo-tolylacetic acids. **Tetrahedrom: Asymmetry**, v. 14, n.3, p. 317 - 323, 2003.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten **Deutsche Ledensmittel Rundschau**, v.70, n. 2, p. 57 – 65, 1974.

HARTMAN; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty methyl esters from lipids. **Lab. Pract. London**, n.22, p. 475 - 476, 1973.

IBGE, 2007 – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 24 de março de 2010.

IBRAF, 2009 – Instituto Brasileiro de Frutas. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br/>>. Acesso em: 24 de março de 2010.

IMAHARA, H; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, p. 1666 - 1670, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos químicos e físicos par análise de alimentos. São Paulo: 2008, digital, 1020p.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. Extratos de sementes de mamão (*Carica papaya* L) como fonte de antioxidantes naturais. **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 19, n. 3, p. 337-340, jul./set. 2008.

JAEGER, K. E. et al. Bacterial lipases. **FEMS Microbiol. Reviews**, v.15, p. 29 - 63, 1994.

KERMANSALAI, R.; et al. Benzyl isothiocyanate is the chief for sole anthelmintic in papaya seed extracts. **Phytochemistry**, v. 57, p. 427 - 435, 2001.

KERSCHBAUM, S.; RINKE, G. Measurement of temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, **Fuel**, v. 83, p. 287, 2004.

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

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

KODALI, D. R. Oxidative Stability Measurement of High Stability Oils By Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC), **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 53, n. 20, p. 7649 - 7653, 2005.

LEE, J. W; Cho, M.K. Phenethyl isothiocyanate induced apoptosis via down regulation of Bcl- 2 /XIAP and triggering of the mitochondrial pathway in MCF- 7 cells. **Arch Pharm. Res**, v. 31, n.12, p. 1604 - 1612, 2008.

LÔBO, I. P.; DA CRUZ, R. S. **Otimização da esterificação etílica dos ácidos graxos livres presentes no óleo de dendê**. Artigo técnico-científico publicado no II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, v. 2, novembro, 2007.

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

LOESECHE, H. W. VON; NOLTE, A. J. Characteristics and composition of papaya seed oil. **Journal American Chemistry**, v. 59, p. 2565 - 2567, 1937.

MACHADO, J.C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos "Ênfase na Indústria de Petróleo"** Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MARFO, E. K, OKE, O.L.; AFOLABI, O. A. Chemical composition of papaya (*Carica papaya*) seeds. **Food Chemistry**, v. 22, n. 4, p.259 - 266, 1986.

MARQUES, M. P. et al. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**. n. 33, fev./mar, 2008.

MARTINS, G. N. et al. Influência do tipo de fruto, peso específico das sementes e período de armazenamento na qualidade fisiológica das sementes de mamão do grupo Formosa. **Revista Brasileira de Sementes**, v.27, n.2, p. 12 - 17, 2005.

MATHESON, B. et al. Effect on serum lipids of monoinsaturated oil and margarine in the diet of an Antarctic Expedition. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 63, p. 993 - 941, 1996.

MONTEGOMERY, R. CONWAY, T. W, SPECTOR, A. **Bioquímica**, 5 ed. São Paulo: Artes Médicas, 1994. p. 228 - 231.

MONTAVANI, C. et al. Composição química e valor energético do farelo e da semente de girassol para frangos de corte. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 3, p. 745 – 749, 2000.

MORETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.

NAGAO, M. A.; FURUTANI, S. C. Improving germination of papaya seed by density separation, potassium nitrate, and gibberelic acid. **HortScience**, Alexandria, v. 21, n. 6, p.1439 - 1440, 1986.

NAWAR, W. W. Lipids. In FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, 2nd, New York: Marcel Dekker, p. 176, 1985.

NIEKERK, P. V.; BURGER, A. E. C. The estimation composition of edible oil mixtures. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 62, n. 3, p. 533 março/1985.

NGUYEN, H.; TARANDJIISKA. Lipid classes, fatty acids and triglicerydes in papaya seed oil. **Lipid/Fett**, v.97, n.1, p. 20 – 23, 1996

OLIVEIRA, D. et al. Influência das variáveis de processo da alcóolise enzimática de óleo de mamona. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 178 - 182, abr - jun, 2004.

PAQUES, F.W; MACEDO, G.A. Lipases de látex vegetais: propriedades e aplicações industriais. **Química Nova**, v. 29, n.1, p. 93 - 99, 2006.

PEREIRA, T. M. **Composição de ácidos graxos de óleo de sementes de duas variedades de mamão (Carica papaya, L.)**. João Pessoa, Programa de Pós- graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal da Paraíba, Dissertação de Mestrado, 1985.

PI- 9905239 – Aperfeiçoamento introduzido em processo para obtenção de matanol a partir de rejeitos de resíduos deixados pela produção de etanol e açúcar. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br>>. Acesso em 24 de março de 2010.

PINTO et al. Biodiesel an avreview, **Journal Brazilian Chemistry Society**, v.16, p.13, 2005.

PUANGSRI, T., ABDULKARIM, S.M., GHAZALI H. M. Properties of Carica papaya L. (papaya) seed oil following extractions unt and aqueous enzymatic methods. **Journal of Food Lipids**. v. 12, n.1 p. 62 -76, abril, 2005.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos e gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29, p. 755 - 760, 2006.

RAMOS, L. P. et al. **Síntese de biodiesel metílico através da esterificação de ácidos graxos obtidos do Tall Oil em meio homogêneo e heterogêneo**. Artigo técnico científico: V Congresso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, outubro de 2008, Gualajara, Jalisco, México.

RASHID, U. et al. Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 8175 - 8179, 2008.

RAUEN, M. A.M.O. et al. Estudo da variabilidade experimental do período de indução do óleo de soja determinado através do Rancimat. **Boletim da SBCTA**, v. 23, n. 3/4, p. 201-207, 1989.

REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, PIB. Óleos e gorduras e implicações. **Analytica**, v. 27, p. 60, 2007.

RIGA, A. T.; COLLINS, R.; MLACHAK, G. Oxidative behavior of polymers by thermogravitríc analysis, and pressure differential scanning calorimetry. **Thermochim Acta**, v. 324, n. 1 - 2, p. 135 - 149, 1998.

RODRIGUES, J. DE. A. et al. Correlating properties of vegetable oil esters. **JAOCs**, v. 83, n. 4, p. 353 -357, 2006.

ROJAS T. R et al. Effect of Benzylisothiocyanate on tomato fruit infection desenvolvimento by Alternaria alternat. **Journal of the science of Food and agriculture**, v. 85, p. 1427 - 1434, 2005

ROYON, D. et al. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 3, p. 648 - 653, fev, 2007.

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho utilizando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. Curitiba, Programa de Pós- graduação em química, da Universidade Federal do Paraná, Dissertação em Química Orgânica, 2005.

SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas de fluxo de biodiesel de babaçu (Orbignya phalerata)**. Dissertação de mestrado, CPQ/CCEN/UFPB, 2008.

SCHRAMM, G., **Reologia e Reometria “Fundamentos Teóricos e Práticos”**, São Paulo: Artíliber, 2006.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M; Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n.1, p. 199 - 210, 2004.

SHARMA, B.K; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry, **Thermochim. Acta**, v. 402, n. 1 - 2, p. 1 - 18, 2003.

SILVA, G.G.; DINIZ, R. G.; SILVA, M. E. Avaliação química do mamão (Carica papaya L) em diferentes estádios de maturação. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, n. 3, p.1-7, 2007.

SMOUSE, T. H., Factors affecting oil quality and stability. In; Warner, K.; Eskin, N.A. M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat containing foods**. Champaign, IL: AOCS, p.17, 1995

STROCCHI, A., LERCKER, G., BONAGA, G. Composition of papaya seeds oil. **La Revista Italiana Delle Sostanze Grasse** v. 59, p. 429 - 431, 1977.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS/NEPA – UNICAMP – CAMPINAS: NEPA, 2004, 42 p.

THEIL, F. Lipase – supported synthesis of biologically active compounds. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 2203 – 2227, 1995.

TRONCOSO, R. R. et al. Effect of benzyl isothiocyanate on tomato fruit infection development by *Alternaria alternata*. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, vol. 85, n. 9, p. 1427 - 1434, 2005.

VILLENEUVE, P. et al. Catalytic behavior of Carica papaya látex transesterification reactions. **Biotechnology Techniques**, v. 11, p. 637 - 639, maio, 1997.

VOLZ, M.D. DE A. et al. **Produção do biodiesel a partir de óleos e gorduras com alto teor de acidez**: estudo da esterificação. XVI Encontro de Química da Região Sul, nov, 2008.

WANATABE, Y. et al. Equilibrium constant for lipase catalysed condensation of mannose and lauric acid in water-miscible organic solvents. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 29, n. 8 - 9, p. 494 - 498, 2001

WINAYANUWATTIKUN, P. et al. Potential plant oil feedstock for lipase-catalysed biodiesel production in Thailand. **Biomass and Energy**, v.32, p. 1279 - 1286, 2008.

YAMADA, L. T. P et al. Composição química e conteúdo do ferro solúvel em soja. [Glycine max (L.) Merrill]. **Ciênc. Agrotec.** V 27, n.2, p. 406 – 413, mar./abr., 2003.

ZEMAN, A.; BECKER, V.; PEPER, K. Deposit formation in aero engines: Investigation by pressure differential calorimetry (PDSC). **Thermochim Acta**, v. 219, p. 305 - 313, 1993.

ZIMMERMANN, A. **Aplicação de resolução na síntese estereosseletiva de feromônios de agregação de insetos de palmáceas**. Dissertação de mestrado. Curitiba, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CULTIVARES FORMOSA, SUNRISE SOLO (HAVAÍ) E GOLDEN



FORMOSA



HAVAÍ



GOLDEN

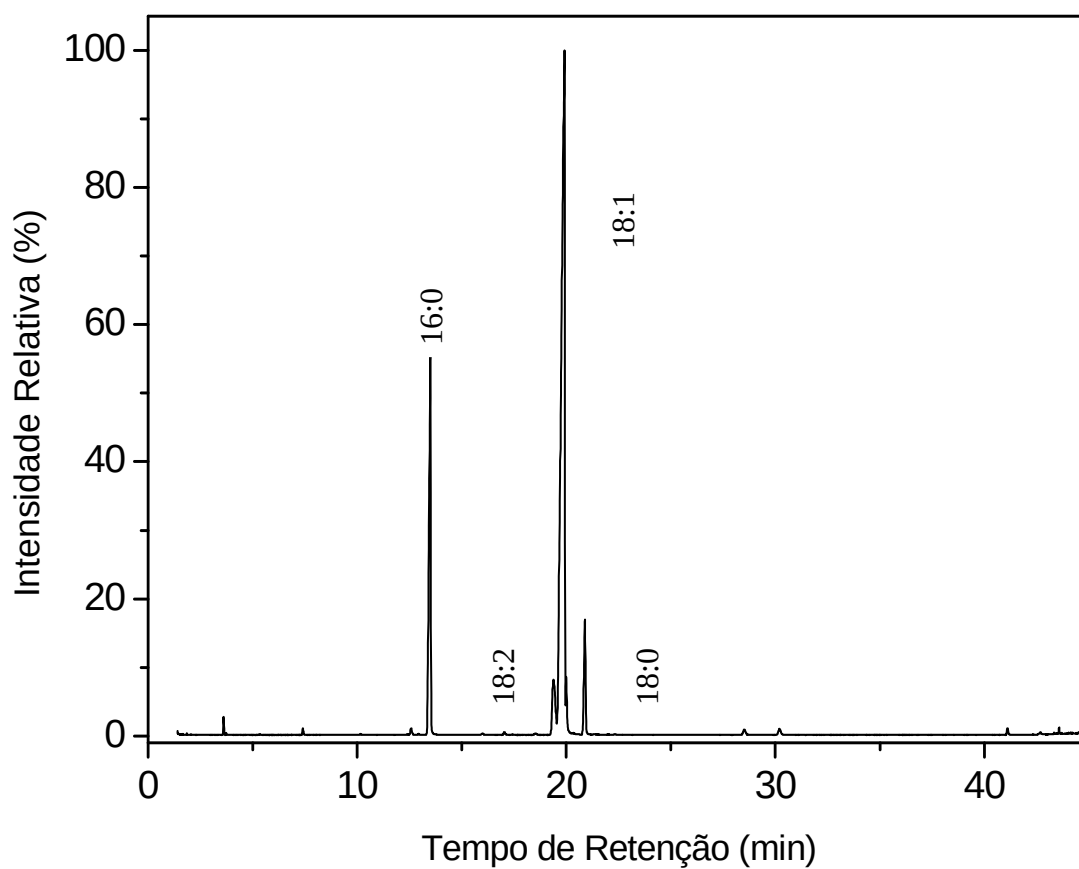
APÊNDICE B

TEMPO DE RETENÇÃO DOS ESTERES METÍLICOS DO BIODIESEL DOS CULTIVARES FORMOSA, SUNRISE SOLO (HAVAÍ) E GOLDEN

F3	%	TR (min)
Methyl tetradecanoate	0,19797	7,4
9-Hexadecenoic acid, methyl ester,	0,22844	12,577
Hexadecanoic acid, methyl ester	18,19902	13,476
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	3,2271	19,375
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	72,04632	19,882
Octadecanoic acid, methyl ester	5,29649	20,877
11-Eicosenoic acid, methyl ester \$\$ Methyl (11E)-11-icosenoate	0,41197	28,516
Eicosanoic acid, methyl ester	0,39268	30,194
G3	%	TR (min)
Methyl tetradecanoate	0,20974	7,403
9-Hexadecenoic acid, methyl ester,	0,29217	12,582
Hexadecanoic acid, methyl ester	18,89232	13,497
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	4,83984	19,397
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	69,77529	19,922
Octadecanoic acid, methyl ester	5,19984	20,89
11-Eicosenoic acid, methyl ester \$\$ Methyl (11E)-11-icosenoate	0,37668	28,507
Eicosanoic acid, methyl ester	0,41412	30,186
H3	%	TR (min)
Methyl tetradecanoate	0,21791	7,405
9-Hexadecenoic acid, methyl ester,	0,3221	12,576
Hexadecanoic acid, methyl ester	18,94683	13,467
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	4,64878	19,38
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	70,13463	19,847
Octadecanoic acid, methyl ester	5,06584	20,864
11-Eicosenoic acid, methyl ester \$\$ Methyl (11E)-11-icosenoate	0,31608	28,506
Eicosanoic acid, methyl ester	0,34783	30,186

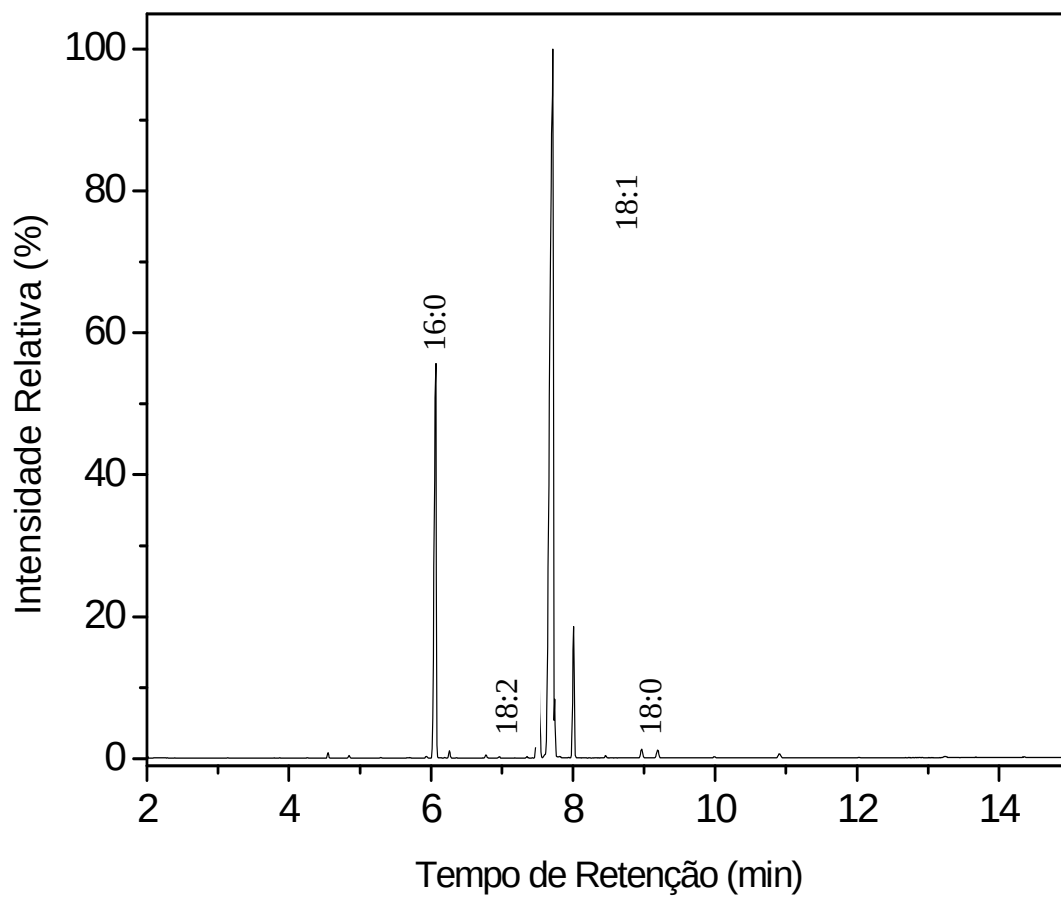
APÊNDICE C

CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES METÍLICOS DO BIODIESEL DO MAMÃO FORMOSA



APÊNDICE C.1

CROMATOGRAMA DOS ÉSTERES METILICOS DO BIODIESEL DO MAMÃO HAVAIÍ



APÊNDICE D

BIODIESEL DE MAMÃO POR CATÁLISE BÁSICA



APÊNDICE D.1

BIODISEL DE MAMÃO POR CATÁLISE ÁCIDA

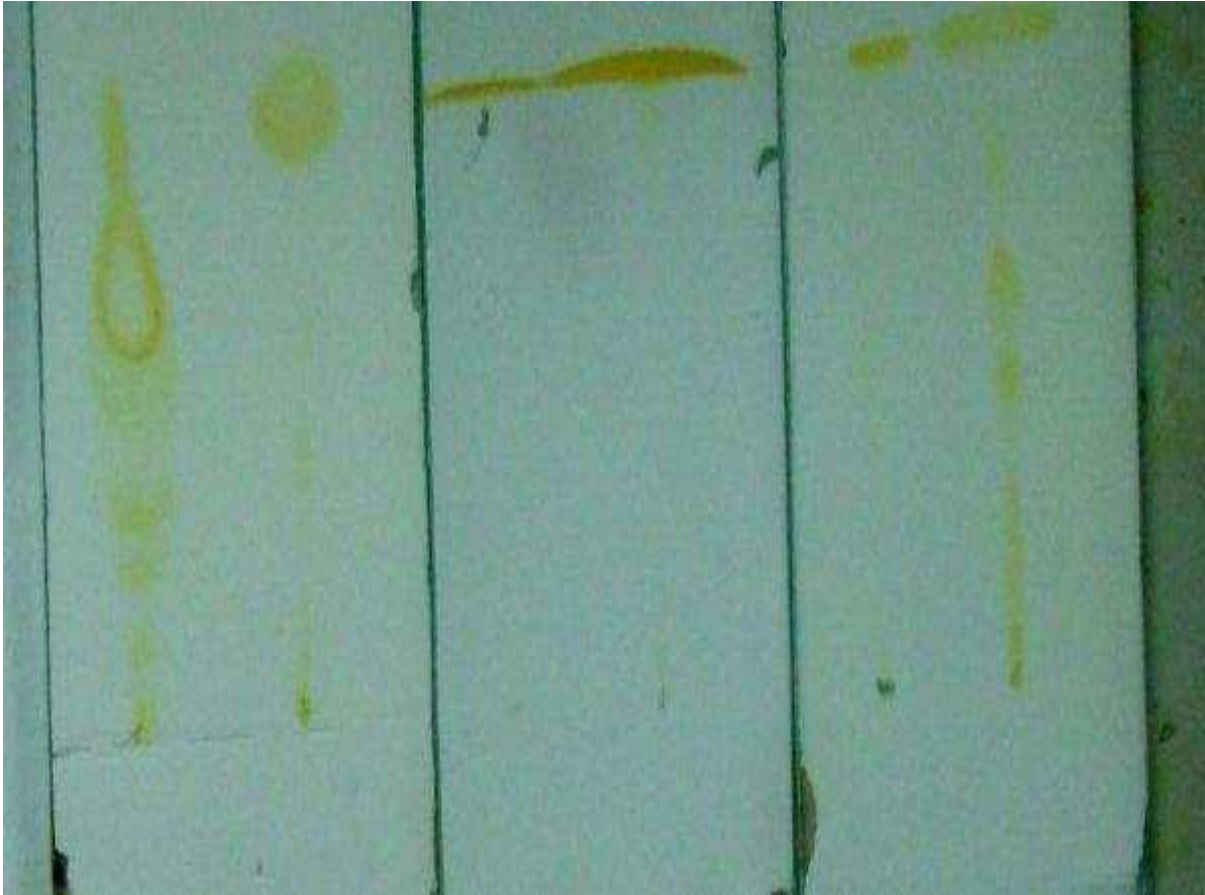


APÊNDICE E

CATÁLISE BÁSICA

CATALISE BÁSICA

CATÁLISE ÁCIDA



Óleo

Biodiesel

Padrão

Biodiesel

Padrão

Biodiesel

ANEXO

RESOLUÇÃO Nº 7 DA ANP DE 19/03/2008

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

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

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

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

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

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

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

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

(Nota)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20 °C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do produtor ou contratado, os quais deverão ser cadastrados pela ANP conforme Resolução ANP nº 31 de 21 de outubro de 2008.

(Nota)

§ 5º (Revogado).

(Nota)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

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

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

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

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

2. Normas Aplicáveis

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

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

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

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

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona

NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

(Nota)

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives

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

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash

EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987

Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)

Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

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

(2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.

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

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

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

(6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(7) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.