



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO ACADEMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



LINDEBERG VENTURA DE SOUSA

**ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO
ÓLEO DA *CALOTROPIS PROCERA***

MOSSORÓ - RN
2015

LINDEBERG VENTURA DE SOUSA

**ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO
ÓLEO DA *CALOTROPIS PROCERA***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais.

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Di Souza
Co-orientadora: Prof^a Dr.^a Anne Gabriella Dias

MOSSORÓ – RN
2015

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Sousa, Lindeberg Ventura de
Estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel usando óleo da
calotropis procera. / Lindeberg Ventura de Sousa. – Mossoró, RN, 2015.

119 p.

Orientador(a): Profº Dr. Luiz Di Souza

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais

1. Biodiesel. 2. *C. Procera* - Óleo - . I. Souza, Luiz Di . II. Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 630

LINDEBERG VENTURA DE SOUSA

**ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO
ÓLEO DA *CALOTROPIS PROCERA***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Di Souza/Presidente
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins
Universidade Federal Rural do Semi-árido - UFERSA

Prof^a Dr^a Anne Gabriella Dias Santos Caldeira
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

MENSAGEM

"O que quer que você faça na sua vida será insignificante, mas é muito importante que você faça, porque ninguém mais o fará!"

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Aos pais, Rita Alves de Sousa e Romeu Ventura de Sousa, e irmãos Lindiane Alves, Lindecia Alves, Lindengilson Alves por proporcionar tempo e espaço para meus estudos, conhecimento, oportunidade para o desenvolvimento do meu aprendizado e confiança no meu trabalho;

Ao Departamento de Química da UFRN (graduação) e da UERN (na pós-graduação), pela qualidade de ensino oferecido na formação profissional, a qual venho desenvolvendo a cada dia, para o aperfeiçoamento necessário a construção da identidade profissional;

Aos professores da UERN - Luiz Di Souza (orientador), Anne Gabriella (co-orientadora), Luiz Gonzaga, Antônio Gautier, Jaécio Carlos, Francisco Arnaldo e outros.

Ao professor Adilson Beatriz (da UFMS) que colaborou na realização de algumas análises

Aos colegas da pós-graduação, em especial Hilquias Sabino, Adriano Góis, Fábio Mesquita, Eleneide Gurgel, Suellen Cristiane, Francisca Kelia, Larissa Matilde, Patrícia Mafra.

A todos os colegas do LACAM com destaque a Vinícius Patrício, Alex de Lima, Daniele Oliveira, Rodrigo Fernandes, Adriana Paula (técnica do laboratório), Gilberto Gomes, Hudny Vale e Janailça Melo. Todos foram de suma importância para com o meu aprendizado nas mais diversas técnicas de análise e produção de material teórico desta pesquisa.

Aos meus alunos do ensino médio, Richard Oliveira, Emyli Linhares e Bruno Eric, que me ajudaram nas coletas das sementes e no preparo das amostras para extração.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Potencial em Tera Watts Hora de crescimento de algumas fontes energéticas de 2005 a 2030 com projeção de crescimento econômico a 4,1% ao ano.....	22
Figura 2 - Crescimento contínuo da demanda total de energia até 2030.....	23
Figura 3 - Distribuição das fontes energéticas utilizadas no Brasil.....	24
Figura 4 - Emissões de gases de 2005 a 2010.	25
Figura 5 - Mostra a revolução do marco regulatório.....	28
Figura 6 - Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos.	30
Figura 7 - Reação de esterificação.	32
Figura 8 - Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.	35
Figura 9 - Reação de formação de um triacilglicerol.	36
Figura 10 – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel por região do Brasil.	36
Figura 11 – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel (%).	38
Figura 12 - Plantas mais jovens com folhas, pedúnculos, ramos e frutos.	40
Figura 13 - C. procera, ereta e com poucas ramificações.....	40
Figura 14 - Frutos inflados, globosos, com pouco revestimento branco. Folhas, de aspecto simples. .	41
Figura 15 - Sementes ovoides em diferentes estágios de maturação, presas a um filamento sedoso (painas).....	41
Figura 16 - Inflorescência em pedúnculos carnosos e cilindros.....	41
Figura 17 - Casca, volumosa e de cores cinza. Pequeno corte na casca se observa fluxo leitoso.....	41
Figura 18 - Sementes da C. procera.	44
Figura 19 - Mapa da cidade destacando o centro da cidade e as áreas de acesso aos pontos de coletas.	54
Figura 20 – Imagem de satélite mostrando os locais dos pontos das coletas dos frutos (bulbos) na cidade de Mossoró.....	55
Figura 21 - Ponto de coleta nas imediações da rodovia.	56
Figura 22 - Ponto de coleta em terreno baldio.	56
Figura 23 - Retirada das sementes do fruto.....	56
Figura 24 - Fruto sendo mensurado.....	56
Figura 25 – Secagem das sementes em estufa a 70°C.	58
Figura 26 – Sementes trituradas e colocadas em saches.	58
Figura 27 – Processo de extração no Soxhlet.....	58
Figura 28 – Eliminação do hexano em evaporador rotativo.	58

Figura 29 - Picnômetro utilizado na medição da densidade.....	62
Figura 30 - Centrífuga utilizada para medir o teor de água e sedimentos.	63
Figura 31 - Viscosímetro utilizado na medição da densidade das amostras.	64
Figura 32 - Sistema de reação com refluxo da mistura reacional.....	65
Figura 33 - Funil de separação com a fase orgânica diluída em éter etílico.....	65
Figura 34 - Analisador térmico usado nas análises térmicas.....	66
Figura 35 - Resultados individuais do Comprimento, largura e altura dos bulbos maduros examinados.....	70
Figura 36 - Resultados individuais do comprimento, largura e altura dos bulbos verdes examinados.	70
Figura 37 - Resultados médios do comprimento, largura, altura e número de sementes dos frutos verdes e maduros examinados.	71
Figura 38 - Variações das massas das sementes maduras e verdes em função do tempo de secagem em estufa (70°C).....	72
Figura 39 - Variações das massas das sementes verdes e maduras em função do tempo de secagem ao ambiente.	73
Figura 40 - Rendimento percentual de óleo das sementes da <i>C. procera</i>	74
Figura 41 - Separação de fases líquidas (A) e sólidas (B) do óleo após estocagem em geladeira.	75
Figura 42 - Curvas térmicas mostrando o comportamento típico do óleo de <i>Calotropis procera</i>	78
Figura 43 - Espectros de FTIR no modo Transmitância do óleo da <i>C. procera</i> na região de 500-4000 cm ⁻¹	81
Figura 44 - Espectros de RMN H ¹ do óleo da <i>Calotropis procera</i>	82
Figura 45 - Espectros de RMN C ¹³ do óleo da <i>C. procera</i>	83
Figura 46 - TG/DTG do óleo bruto e do óleo purificado (ácido graxo).....	85
Figura 47 - Curvas térmicas mostrando o comportamento típico para os ácidos graxos extraídos da <i>Calotropis procera</i>	86
Figura 48 - Cromatograma dos ésteres obtidos via transesterificação do óleo da <i>C. procera</i>	88
Figura 49 - Curvas térmicas do biodiesel transesterificado.	91
Figura 50 - Curva termogravimétrica do óleo e do biodiesel.....	92
Figura 51 - Curvas térmicas mostrando o comportamento típico do biodiesel dos ácidos graxos presentes do óleo da <i>Calotropis procera</i>	94
Figura 52 - Curvas térmicas dos biodieseis do óleo da <i>C. procera</i> obtidos por transesterificação e por hidroesterificação.	95
Figura 53 - Espectros de FTIR do biodiesel transesterificado no modo transmitância na região de 500- 4000 cm ⁻¹	96
Figura 54 - Espectros da transmitância FTIR do óleo (vermelho) e do biodiesel (preto) sobrepostos na	

região de 500-4000 cm ⁻¹	98
Figura 55 - Espectros de RMN H ¹ do biodiesel do óleo da <i>C. procera</i> transesterificado.....	99
Figura 56 - Espectros de RMN H ¹ do biodiesel do óleo da <i>C. procera</i> transesterificado – conversão de 81,9%.	100
Figura 57 - Espectros de RMN C ¹³ do biodiesel do óleo da <i>C. procera</i> transesterificado.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores padrões de qualidade do biodiesel segundo as principais normas mundiais.	34
Tabela 2: Regiões espectrais do infravermelho em função do número de onda, do comprimento de onda e da frequência.	48
Tabela 3: Propriedades físicas medidas e técnicas usadas em análise térmicas.	50
Tabela 4: Medidas dos frutos maduros e verdes (comprimento, largura e altura) e contagem das suas sementes.	69
Tabela 5: Valores analisados do óleo da <i>C. procera</i>	76
Tabela 6: Dados térmicos do óleo da <i>Calotropis procera</i>	79
Tabela 7: Resumo das principais bandas encontradas no espectro FTIR do óleo e sua interpretação.	81
Tabela 8: Temperaturas iniciais e finais, picos dos eventos térmicos e percentual perdido de massa com resíduo ao final do experimento para o óleo da <i>C. procera</i>	87
Tabela 9: Determinação e quantificação por cromatografia gasosa do total de ésteres do biodiesel.	88
Tabela 10: Resultados das propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de <i>C. procera</i>	89
Tabela 11: Temperaturas iniciais e finais dos picos dos eventos, percentual perdido de massa e resíduo ao final do experimento para o biodiesel transesterificado com iodo do óleo da <i>C. procera</i>	92
Tabela 12: Temperaturas inicial, final e do pico dos eventos, percentual perdido de massa e resíduo ao final do experimento para o biodiesel hidroesterificado da <i>C. procera</i>	95
Tabela 13: Resume as principais bandas encontradas no espectro FTIR do biodiesel e sua interpretação.	97

LISTA DE SIGLAS

- ✓ **ABIOVE** – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
- ✓ **ANP** – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
- ✓ **AOCS** - American Oil Chemists Society
- ✓ **ASTM** - American Society for Testing and Materials
- ✓ **BEN** - Balanço Energético Nacional
- ✓ **BNDES** – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
- ✓ **CEPAN** – Centro de Pesquisa Ambiental do Nordeste
- ✓ **CGEE** - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
- ✓ **CGMS** – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
- ✓ **COEM** - Conselho Oficial de Energia Mundial
- ✓ **CONPET** - Programa Nacional de Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural
- ✓ **DTG** - Termogravimetria Derivada
- ✓ **EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- ✓ **FTIR** – Infravermelho por Transformação de Fourier
- ✓ **IAP** - Instituto Ambiental do Pará
- ✓ **ICTAC** - International Conferderation for Thermal Analysis and Calorimetry
- ✓ **IEA** - International Energy Agency
- ✓ **LACAM** - Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais
- ✓ **MCTI** - Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
- ✓ **MDA** – Ministério do Desenvolvimento Agrário
- ✓ **Mtep** - Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
- ✓ **OCDE** - Cooperação e Desenvolvimento Econômico
- ✓ **OIE** - Oferta Interna de Energia
- ✓ **PA** – Para análise
- ✓ **PNPB** – Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel
- ✓ **PROCEL** - Programa de Conservação de Energia Elétrica
- ✓ **PROINFA** - Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica
- ✓ **RMN C¹³** – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
- ✓ **RMN H¹** – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio Próton
- ✓ **TEP** – Tonelada Equivalente de Petróleo
- ✓ **TG** – Termogravimetria
- ✓ **UERN** – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

- ✓ **UFERSA** – Universidade Federal Rural do Semi-Árido.
- ✓ **UFMS** – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	PROBLEMAS AMBIENTAIS.....	17
3.2	ENERGIA.....	18
a)	Energias não renováveis.....	19
b)	Energias renováveis.....	20
3.2.1	Matriz energética no Brasil.....	22
3.2.2	Biomassa.....	25
3.3	BIOCOMBUSTÍVEL	26
3.4	BIODIESEL.....	26
3.4.1	Transesterificação	29
3.4.2	Esterificação	31
3.4.3	Hidroesterificação.....	32
3.4.4	Regulamentação da utilização do biodiesel	33
3.4.5	Especificação do biodiesel.....	34
3.5	ÓLEOS VEGETAIS	35
3.5.1	Soja	37
3.5.2	Oleaginosas alternativas para a produção de biodiesel no semi-árido Nordeste.....	38
a)	Utilização como alimento para ruminante.....	42
b)	Como medicamento	43
c)	Óleo da <i>C. procera</i> como possibilidade para a síntese do biodiesel	43
3.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO E DO BIODIESEL	44
3.6.1	Índice de acidez	45
3.6.2	Índice de refração	45
3.6.3	Viscosidade cinemática	45
3.6.4	Índice de ácidos graxos livres.....	46
3.6.5	Índice de saponificação.....	46
3.6.6	Índice de peróxido	46
3.6.7	Densidade	47
3.6.8	Água e sedimentos	47
3.7	CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS.....	47
3.7.1	Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho do óleo e do biodiesel.....	47
3.7.2	Caracterização por espectroscopia rmn de hidrogênio (^1H) e de carbono (^{13}C).....	49
3.8	CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISES TÉRMICAS.....	50
3.8.1	Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).....	50
3.8.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	51
3.8.3	Caracterização por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CGMS).....	52
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	53
4.2	COLETA E TRATAMENTO DAS SEMENTES.....	53
4.3	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM DAS SEMENTES.....	57

4.4	EXTRAÇÃO DO ÓLEO	57
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIODIESEL.....	58
4.5.1	Índice de acidez	59
4.5.2	Índice de ácidos graxos livres.....	59
4.5.3	Índice de saponificação.....	60
4.5.4	Índice de refração	60
4.5.5	Índice de peróxido	61
4.5.6	Densidade	61
4.5.7	Água e sedimentos	63
4.5.8	Viscosidade cinemática	63
4.6	SÍNTESE DO BIODIESEL DO ÓLEO DA <i>C. PROCERA</i> VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM IODO SUBLIMADO.	64
4.7	SÍNTESE DO BIODIESEL DO ÓLEO DA <i>C. PROCERA</i> VIA HIDROESTERIFICAÇÃO COM H ₂ SO ₄	65
4.8	ANÁLISE TÉRMICA	66
4.9	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	67
4.10	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RMN DE HIDROGÊNIO (H ¹) E DE CARBONO (C ¹³)	67
4.11	CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (CGMS).....	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1	COLETA DAS SEMENTES.....	68
5.2	MEDIÇÕES DOS BULBOS E CONTAGEM DAS SEMENTES	68
5.3	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM DAS SEMENTES	72
5.4	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO	74
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA <i>C. PROCERA</i>	75
5.5.1	Caracterização físico-química.....	75
5.5.2	Caracterização térmica (TG/DTG/DSC)	77
5.6	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	79
5.6.1	Caracterização espectroscópica no FTIR.....	80
5.6.2	Caracterização por espectroscopia de RMN de próton.....	82
5.6.3	Caracterização por espectroscopia de RMN de Carbono	83
5.7	SINTESE, RENDIMENTO E CONVERSÃO OBTIDOS.....	84
5.7.1	Via transesterificação com iodo sublimado.	84
5.7.2	Via hidroesterificação com H ₂ SO ₄	84
5.8	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	87
5.8.1	Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/MS) do biodiesel do óleo da <i>C. procera</i>	87
5.8.2	Caracterização físico-química.....	89
5.8.3	Caracterizações térmicas do biodiesel	90
5.8.4	Caracterização do biodiesel transesterificado com iodo por FTIR.....	96
5.8.5	Caracterização do biodiesel transesterificado com iodo por Espectro de RMN de H.	98
6.	CONCLUSÃO.....	102
7.	REFERÊNCIAS	105

RESUMO

O consumo exagerado da matéria-prima não renovável e/ou renovável para produção de energia produz desequilíbrio ambiental. Neste contexto, a busca por um meio de vida sustentável e ambientalmente correto exige pesquisas científicas em novos biocombustíveis renováveis. Produzidos a partir de vegetais tais como milho, soja, mamona, canola, babaçu, entre outros, os biocombustíveis favorecem a redução significativa das emissões de gases poluentes e são fontes de energias renováveis, ecológica e ambientalmente corretas. O biodiesel, por exemplo, passou a ser comercializado a partir de primeiro de novembro de 2014, misturado ao diesel nos postos de combustíveis brasileiros, na concentração de 7% da substância e 93% de diesel (B7). Porém, no Brasil, a maioria do biodiesel vem sendo produzido a partir de óleo de soja, que é comestível. Deste modo, o seu uso para fins energéticos tem sido fortemente criticado e a pesquisa de novas fontes de óleos não comestíveis para fins energéticos como a mamona e o pinhão manso é incentivado. A *Calotropis procera*, oleaginosa exótica de ampla distribuição geográfica é um arbusto resistente e bem adaptado ao nordeste, que produz sementes com óleo que pode ser uma fonte de matéria prima para produção de biodiesel. Assim, neste trabalho foram feitas a coleta dos frutos, sua secagem, extração e análise das propriedades físico-químicas e térmicas do seu óleo e sua transesterificação usando iodo como catalisador. O óleo foi extraído com o método Soxhlet e caracterizado via análises físico-químicas, análises térmicas, espectroscópicas e cromatográficas. Os resultados indicam que é possível obter 22 ± 2 % em peso de um óleo com boa qualidade físico-química para ser transesterificado. O rendimento da transesterificação via reação catalisada por H_2SO_4 foi de 15 % e a conversão em ésteres foi determinada como sendo de aproximadamente 98 % por CGMS e TG, e de 87 % por RMN H. O rendimento foi aumentado para 56 % por hidrólise seguida de esterificação com ácido sulfúrico em condições não otimizadas. As análises do biodiesel mostraram um combustível com alta pureza e boa resistência térmica, mas que se deteriora rapidamente durante a armazenagem. As espectroscopias de FTIR, RMN de H e C e o CGMS confirmaram que os principais compostos presentes no biodiesel são os ésteres derivados dos ácidos graxos saturados (palmítico, esteárico e palmitoleico) e insaturados (oleico e linoleico). Estes resultados indicam que a *C. procera* pode ser uma boa opção para produção de biodiesel, principalmente, em áreas onde os solos são pobres.

Palavras chaves: *C. procera*, óleo, biodiesel.

ABSTRACT.

The excessive consumption of non-renewable raw materials and / or renewable in the production of energy ,produces environmental imbalance. In this context, the search for means of sustainable and environmentally friendly life requires scientific research in new renewable biofuels. Produced from plants such as corn, soybean, castor, canola, babassu, among others, biofuels benefit the significant reduction of greenhouse gas emissions, renewable energy sources ecological and environmentally friendly. Biodiesel, for example, has been marketed from November 1, 2014, mixed with diesel in Brazilian gas stations, at a concentration of 7 % of the substance and 93 % diesel (B7). However, in Brazil, most biodiesel has been produced from soybean oil which is edible. Thus, their use for energy purposes has been heavily criticized and the search for new sources of non-edible oils for energy purposes such as castor oil plant and *Jatropha curcas* is encouraged. The *Calotropis procera*, exotic oilseed widely distributed is a hardy shrub well adapted to the northeast of Brasil that produces seeds with oil that can be a source of raw material for biodiesel production. So in this work were made fruit collection, drying, extraction and analysis of physicochemical properties and thermal oil and its transesterification using iodine as a catalyst. The oil was extracted with Soxhlet method and characterized via physical-chemical analysis, thermal analysis and FTIR spectroscopy analysis. The results indicate that it is possible to obtain 22 ± 2 % by weight of an oil having good physical and chemical quality to be transesterified. The yield of the transesterification, by H_2SO_4 catalyzed, was 15 % and the conversion to the ester was determined to be approximately 98 % and TG by GCMS and NMR 87 % H. The yield was increased to 56 % by hidroesterification with sulfuric acid in non-optimized conditions. The analyzes showed biodiesel fuel with high purity and good heat resistance, but which deteriorates rapidly during storage. The spectroscopy of FTIR, the NMR the H and the C and the GCMS confirmed that the major compounds present in the biodiesel are the esters derived from saturated fatty acids (palmitic, palmitoleic and stearic) and unsaturated (oleic and linoleic). These results indicate that *C. procera* can be a good option for biodiesel production, particularly in areas where soils are poor.

Keywords: *C. procera*, oil, biodiesel

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação com o meio ambiente está presente na vida de boa parte da população mundial. O modelo econômico atual tem contribuído para o agravamento substancial dos problemas ambientais. O consumo exagerado da matéria-prima não renovável e/ou renovável produz um balanço desfavorável no equilíbrio ambiental (YEARLEY, 2005; COLIN, 2011). Segundo Ferreira (2000), a busca por um meio de vida mais sustentável provoca constantes pesquisas em várias áreas científicas, entre as quais se destacam os biocombustíveis (KNOTHE, 2006), produzidos a partir de óleos vegetais tais como milho, soja, cana-de-açúcar, mamona, canola, babaçu, sebo bovino, entre outros (SANTOS, 2010). Os biocombustíveis favorecem a redução significativa das emissões de gases poluentes e são fontes de energia renováveis (KUMAR, 2004; MILLER, 2007; MIRANDA, 2013). O biodiesel, por exemplo, passou a ser comercializado a partir de primeiro de novembro de 2014, misturado ao diesel nos postos de combustíveis brasileiros, na concentração de 7% da substância e 93% de diesel (B7). E, segundo o balanço energético de 2014, “em 2013, a oferta interna de energia (total de energia demandada no país) atingiu 296,2 Mtep, registrando uma taxa de crescimento de 4,5% ante à evolução do PIB nacional de 2,3%, segundo o último dado divulgado pelo IBGE (BRASIL, 2014).

Convém destacar que, mesmo com a produção em alta do biodiesel feito a partir da soja e do sebo bovino, se faz necessárias pesquisas em busca de novas fontes produtoras da substância. É salutar enfatizar que esta busca está intimamente ligada às possibilidades regionais e/ou locais, de modo a favorecer a um propósito econômico e ambiental, já que o biodiesel gerado a partir de fontes primárias locais de fácil disponibilidade terá vantagens econômicas e ambientais na logística de sua cadeia produtiva. Com efeito, pesquisas com novas fontes de obtenção do biodiesel a partir de várias plantas como pinhão manso, faveleira, moringa, entre outras, tem sido substancialmente aceitas e indicam estas plantas como potenciais matérias primas para obtenção do biodiesel.

A *C. procera*, popularmente conhecida como algodão de seda, flor de seda, algodão da praia, leiteira, paina de sapo, paina de seda, saco de velho, queimadeira, pé de balão, janaúba, ciameira etc., planta natural da África e da Ásia (BRANDES, 2005; MORONKOLA, 2011), possui uma capacidade eficiente de disseminação nas regiões árida e semi-árida, sendo comum também no Nordeste. O arbusto de folhas grandes, com tomento esbranquiçado na face inferior medindo 15 a 30 cm de comprimento foi, provavelmente, introduzido nesta região como planta ornamental, sendo atualmente considerada planta invasora de áreas de

pastagens. Perene, ereto, pouco ramificado, lactescente, com casca esponjosa chega a alcançar de 1,5 a 3,5 m de altura, destaca-se por ser capaz de adaptar-se em solos pobres e com baixos níveis de pluviosidades. Seus frutos são capsulas infladas, grandes, de cor verde, com sementes envolvidas em painas sedosas brancas. É, particularmente, frequente no Vale do São Francisco na Bahia e Minas Gerais, mas pode ser encontrada em toda a região nordeste (OLIVEIRA, 2010; RANGEL, 2011; DOSHI *et al.*, 2012).

A planta tem vários usos comprovados, entre os quais, destacam-se como ingrediente da ração para os ruminantes, controle de parasitas e fitoterápicos (GALLEGOS-OLEA, 2008; HEMERSON, 2010; TORRES, 2010; TOUR, 2011; LÁZARO, 2012; EDSON, 2012), sendo muito utilizada na Índia e na África para algumas enfermidades e na medicina popular para vários fins (MELO, 2001). Pesquisas recentes estão sendo realizadas para obtenção, caracterização e uso do seu látex (DOSHI *et al.*, 2012) e uso das suas sementes para se obter o óleo a ser usado na síntese do biodiesel (BARBOSA *et al.*, 2010). Neste sentido, há estudos que mostram que em sua constituição são encontrados seis tipos de ácidos graxos, com predominância de 60% dos ácidos graxos linoléico e oleico (ácidos graxos insaturados), assim como a presença dos ácidos graxos saturados (ácidos palmítico e esteárico), comuns nos óleos usados para a síntese de biodiesel. Segundo Barbosa *et al.*, (2010), os índices de acidez e de refração encontrados nos testes, estavam dentro dos padrões estabelecidos pela American Oil Chemists Society” AOCs (BARBOSA *et al.*, 2010).

A versatilidade da *C. procera*, com os seus múltiplos usos, e crescimento rápido, faz dela uma excelente matéria prima para aprofundamento de pesquisas, em especial, do seu potencial para gerar biodiesel. Nesta perspectiva, pode-se considerar que a planta se destaca como um excelente meio econômico para o Nordeste, podendo ser utilizada para alimentação dos ruminantes, utilização do látex para a produção de cola, fabricação de remédios e produção de óleo para síntese de biodiesel. Neste caso, pode contribuir para a diminuição de poluentes indesejáveis para o ambiente já que os produtos gerados na queima de biocombustíveis derivados da biomassa são menos nocivos ao ser humano.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar a qualidade do biodiesel do óleo das sementes da *C. procera*(Ait.) R. Br. (*Apocynaceae*)

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as sementes.
- Desenvolver um método de limpeza, padronização e secagem das sementes.
- Fazer a extração do óleo.
- Caracterizar o óleo obtido.
- Realizar a síntese do biodiesel via transesterificação com iodo sublimado e hidroesterificação com H₂SO₄.
- Caracterizar o biodiesel obtido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS

Diante das problemáticas ambientais no mundo, vários movimentos deram início a lutas em prol de novas ideias e atitudes frente ao ambiente. As ideias de progresso foram questionadas pelos movimentos sociais, os chamados movimentos ambientalistas, que floresceram a partir dos anos 60 e 70 do século XX. Esse movimento criticava as noções de progresso e de desenvolvimento e lançava o novo modelo de desenvolvimento, o movimento sustentável. Tal postura teria como pano de fundo o alcance do crescimento e a eficiência econômica na garantia do progresso e da justiça social. Para dar respostas às angústias sociais, e ao progresso descontrolado, diversas conferências ocorreram com objetivos de amenizar estas problemáticas (ou mesmo, propor, muitas vezes, pequenas mudanças como meio de minimizar o desconforto social) (CAVALCANTI, 1994; FREITAS, 2003; DIAS, 2012).

Neste contexto, floresceram diversas conferências que discutiram o problema e destas discussões foi elaborada a Agenda 21, documento oficial das Nações Unidas que tem como objetivo dar indicações de como incorporar a sustentabilidade ambiental aos processos de desenvolvimento; Conferência do Rio, na qual se formulou a Conferência da Terra, que dá início a nova concepção alternativa de desenvolvimento sustentável; e a Conferência Rio +5, que seria fiscalizadora (ou monitora) de aplicação das medidas propostas nas conferências anteriores (FREITAS, 2003).

As aglomerações urbanas, incluindo as indústrias, as residências e centros comerciais, têm peso significativo na poluição ambiental. Os contínuos desenvolvimentos sem gerenciamento em grandes cidades degradam o meio ambiente, sendo que grandes degradações são provocadas pelo mau uso dos recursos naturais e alimentam desastrosas mudanças climáticas de efeito global (DIEGUES, 1992; BLANCO e MENDES, 2006; HUBER, 2008).

O crescimento populacional tem sido objeto de inúmeras análises, sendo um dos eixos centrais da chamada crise ambiental. Já há mais de 7 bilhões de habitantes utilizando recursos naturais do planeta, e em 2050 a previsão é de que serão mais de 9 bilhões. Vale salientar que, boa parte dos recursos utilizados não segue um padrão de sustentabilidade. “A apropriação dos recursos naturais sempre foi feita de maneira predatória” a ponto de trazer desastrosos desperdícios. (ROMÉRO *et al.*, 2004). O uso inadequado da matéria prima geram excessivos resíduos e o transporte destes materiais, in natura ou não, geram mais resíduos.

O Brasil está entre os países que sofreu um notável aumento de veículos motorizados, fato que implica na intensificação do tráfego de veículos nos grandes centros urbanos. As emissões provocadas pelos veículos automotores concentram grande variedade de substâncias químicas nocivas a saúde, devido a combustão destes materiais, entre as quais se pode destacar: óxidos de carbono (CO e CO₂), óxido de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC) e os óxidos de enxofre (SO_x). Tais poluentes não estão, tão somente, no ar, sendo possível encontrar estas substâncias fazendo parte de uma cadeia de reações que também afetam rios e florestas (ZÚÑIGA, 1994; AZUAGA, 2000; TEIXEIRA, 2009; CAULYT, 2012; GONÇALVES, 2013).

Sabe-se que o Brasil é responsável por aproximadamente 3% a 4% da emissão de gases no planeta, muito embora tenha diminuído suas emissões a valores muito abaixo do esperado. Dados do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), ratifica esta estimativa. Entre as ações favoráveis ao meio ambiente estão as pesquisas realizadas para a mudança de postura na utilização dos combustíveis, usando os que seriam capazes de amenizar ainda mais esta problemática, como os biocombustíveis. É salutar que o país venha investindo mais nesta área com intuito de diminuir os danos ambientais no mundo (ZEN, 2008).

3.2 ENERGIA

Nos dias atuais, diante de tantos debates, discussões e promessas entre governantes de países de primeiro e terceiro mundo, ainda há graves problemas ambientais por conta do uso indiscriminado das fontes primárias de energias; em especial as energias produzidas a partir de fontes fósseis. É o que revela os dados do Conselho Oficial de Energia Mundial (Officers of the World Energy Council) que apresentam e preveem intenso uso da matéria prima fósseis nos anos de 1993, 82%; 2011, 82% e estimativa para 2050, 76%. Como se pode observar, as fontes primárias de energia fósseis são e serão as mais usadas, mesmo com o declínio previsto (BALAT, 2008; BAÑOS, 2011; W.E.R, 2013; CONWAY, 2014).

O consumo de energia é um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico e do nível de qualidade de vida de qualquer sociedade. Isso indica que um país onde o consumo energético é alto tem sua economia baseada no crescimento das indústrias, comércio e serviço. No entanto, a expansão acentuada deste recurso promove desestabilidade e causa efeito desfavorável na qualidade de vida, haja vista haver a possibilidade de

esgotamento de um ou mais recursos e a geração de problemas ambientais (BAIRD *et al.*, 2011).

Segundo IEA (International Energy Agency), em termos de produção de energia, os combustíveis fósseis representaram 81% da produção global de energia em 2010. De 2009 a 2010, a produção de gás natural aumentou 7,5%, e a de carvão 5,9%; a produção de petróleo aumentou apenas 1,9%. Entre as fontes não fósseis, nuclear (5,6% do total de energia produzida) aumentou de 2,2%, e a hidro (2,3% da produção total) aumentou 5,7%. Com aumento de 3,9%, os biocombustíveis, principalmente, os sólidos, (lenha, agro-resíduos,...), mantiveram a sua quota de 10 % da energia global (BALAT, 2008).

Já em países em desenvolvimento, dependendo da representatividade econômica, os feitos serão maiores ou menores, com pequenas diferenças nas proporções de gastos energéticos. Na China, país economicamente representativo, passou de 7,9% do consumo do mercado energético mundial para 15% (dados comparativos nos anos de 1973 e 2006). Nos demais, a Ásia passou de 6,5 a 11,5; a América Latina, de 3,7 para 5,1; a África, de 3,8 a 5,6 entre outros. Esses dados mostram que há crescente consumo energético no mundo (MILLER, 2007; KUMAR, 2008).

a) Energias não renováveis

As energias não renováveis são tipos de energias esgotáveis como por exemplo, o carvão, o petróleo e o gás natural. Sua utilização, sem um controle adequado, poderá causar danos irreversíveis ao meio ambiente, o mesmo é válido para a energia nuclear, que apesar de não ser obtida de fósseis é extraída de minerais radioativos, como por exemplo, o urânio que produz energia mais eficiente e mais rentável que os combustíveis fósseis. Porém, o seu manuseio requer cuidados especiais, e os dejetos resultantes da sua utilização representam ameaças ao ser humano (CHISTOU, 2008).

Há vantagens e desvantagens quanto ao uso deste tipo de energia, estas estão assim apresentadas (GIL, 2001; BAIRD *et al.*, 2011).

As vantagens são:

- ✓ Apresentam um alto rendimento energético;
- ✓ São facilmente transportados;
- ✓ Podem ser utilizados de várias formas;
- ✓ Potencializam a criação de muitos postos de trabalho.

E as desvantagens são:

- ✓ São muito poluidoras (por esse motivo são consideradas um tipo de energia suja);
 - ✓ Se esgotam rapidamente;
 - ✓ Têm uma limitação a nível espacial, tendo origem em locais específicos da Terra;
 - ✓ Os custos de extração, tratamento e transporte são muito elevados;
 - ✓ Em muitos casos, só há rentabilidade quando as reservas são de grande tamanho;
- Causam sérias catástrofes ambientais.

b) Energias renováveis

Segundo Baird, *et al* (2011), as energias renováveis são fontes inesgotáveis de energia, estas podem ser obtidas da natureza que nos rodeia e que na maioria das vezes não tem, ou tem pouco, impacto ambiental. Entre elas pode-se destacar:

- ✓ Energia Solar: pode ser convertida em eletricidade ou em calor, como por exemplo os painéis solares fotovoltaicos ou térmicos para aquecimento do ambiente ou de água;
- ✓ Energia Eólica: a energia dos ventos que pode ser convertida em eletricidade através de turbinas eólicas ou aerogeradores;
- ✓ Energia Hidroelétrica: a energia da água dos rios, das marés e das ondas que podem ser convertidas em energia elétrica, como por exemplo nas barragens;
- ✓ Energia Geotérmica: a energia da terra pode ser convertida em calor para aquecimento do ambiente ou da água;
- ✓ Energia da Biomassa: gerada por meio da decomposição, transformação ou combustão de materiais orgânicos, como por exemplo, o esterco, restos de alimentos, resíduos agrícolas, bagaço da agricultura.

Diversas técnicas são utilizadas para transformar e gerar energia, entre as quais, destaca-se: combustão, gaseificação e fermentação BAIRD, *et al* 2011).

As vantagens e desvantagens do uso deste tipo de energia, segundo Miller (2007) e Baird *et al.* (2011):

Vantagens:

- Consideradas inesgotáveis à escala humana;
- O seu impacto ambiental é menor do que o provocado pelas fontes de energia com origem nos combustíveis fósseis;
- Oferecem menos riscos do que a energia nuclear;
- Reduzem a dependência energética da nossa sociedade face aos combustíveis fósseis;

- Conferem autonomia energética a um país, uma vez que a sua utilização não depende da importação de combustíveis fósseis;

Desvantagens:

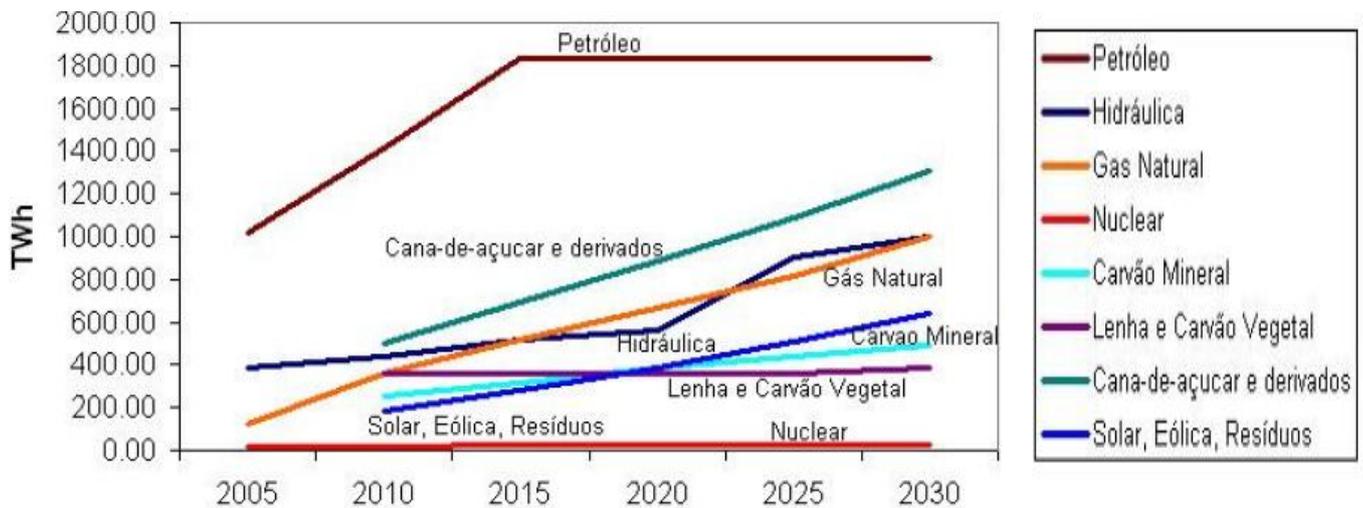
- Custos elevados de investimento e infra-estruturas apropriadas;
- Impactos visuais negativos no meio ambiente;
- Energia da biomassa – o método de combustão da biomassa não é limpo;
- Energia Hidroelétrica – causa erosão de solos que pode ter impacto na vegetação do local;
- Energia Eólica – o custo inicial das turbinas é muito elevado e produz muito barulho;
Energia solar – os custos iniciais são muito elevados.
- Energia das ondas – depende muito da localização e é bastante dispendiosa.

Os incentivos à utilização deste tipo de energia vêm do grande interesse hoje vigente da conscientização da escassez dos recursos fósseis, assim como, da necessidade de reduzir os índices de poluição ao meio ambiente (CHISTOU, 2008; GIL, 2001).

3.2.1 Matriz energética no Brasil

A matriz energética brasileira é formada por um conjunto de consumo de várias fontes de energias possíveis no país. A figura 01 apresenta o potencial Terawatts-hora (TWh) de crescimento de algumas fontes energéticas de 2005 a 2030 com projeção de crescimento econômico a 4,1% ao ano (BRONZATTI, 2008).

Figura 1 - Potencial em Tera Watts Hora de crescimento de algumas fontes energéticas de 2005 a 2030 com projeção de crescimento econômico a 4,1% ao ano.

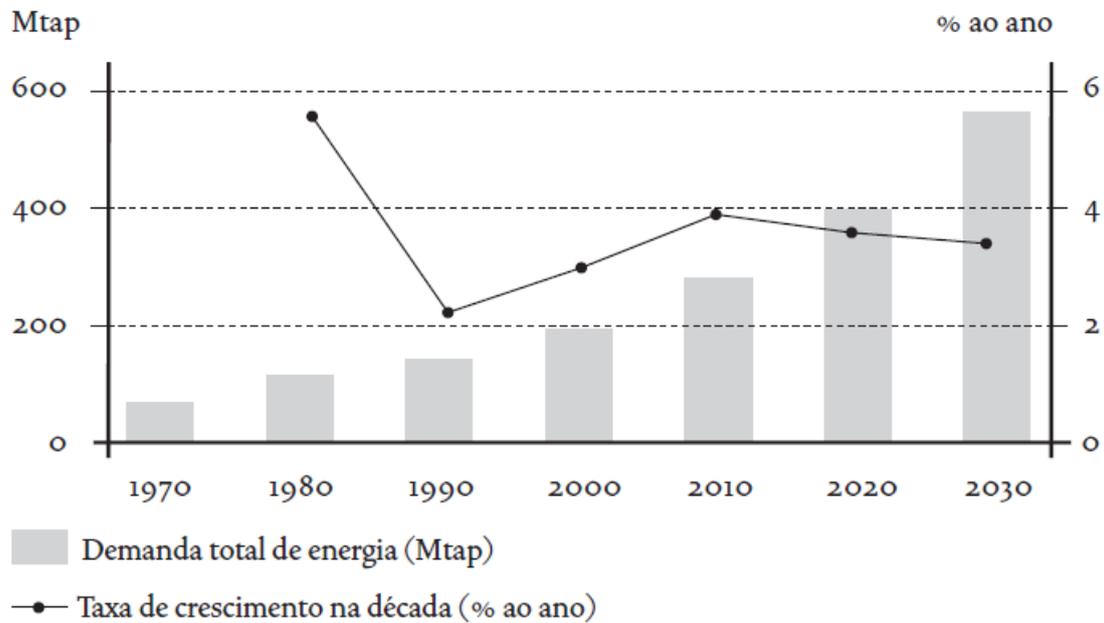


Fonte: BRONZATTI, 2008

Tolmasquim *et al.*, (2007), considera que os fatores responsáveis pelo crescimento foram à industrialização e o crescimento demográfico acompanhado pela rápida ascensão da taxa de urbanização. O autor apresenta também algumas previsões para os anos subsequentes. A figura 02 apresenta, a partir dos anos 70, um crescimento contínuo da demanda total de energia até 2030 e uma taxa de crescimento, que registra oscilação descendente entre os anos 80 e 90 e ascendente entre os anos de 90 a 2010; voltando a oscilar de modo descendente até 2030 (TOMASQUIM *et al.*, 2007).

Figura 2 - Crescimento contínuo da demanda total de energia até 2030.

Brasil - 1970-2030

Fonte: TOLMASQUIM *et al.*, (2007)

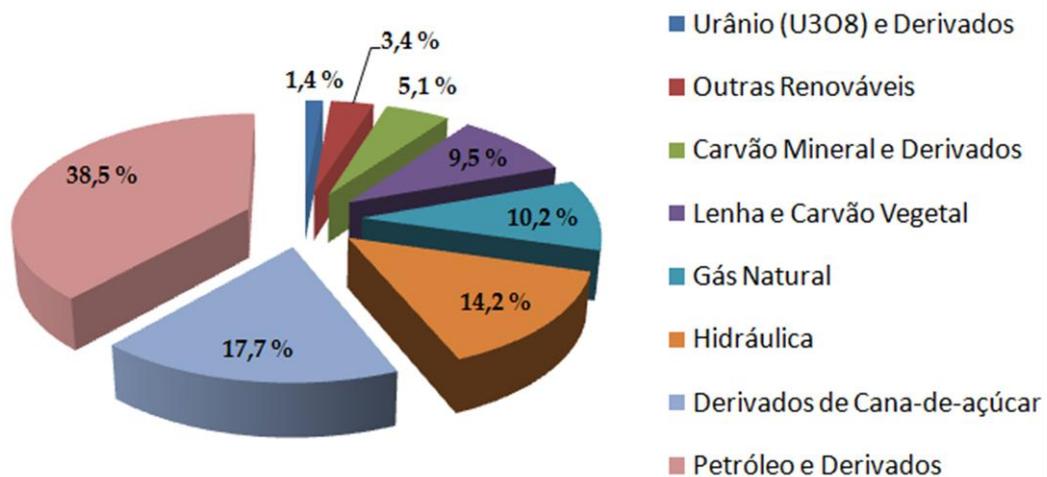
Segundo o autor, o crescimento se dará com algumas mudanças na diversificação da matriz energética. Em 1970 o petróleo e a lenha respondiam por 78% do consumo e, em 2000, este valor caiu para 74%. Neste período, incluiu-se outra fonte, a hidráulica, Tolmasquim leva em consideração, também, as previsões para o ano 2030, o qual apresenta novas fontes de energia, como a cana-de-açúcar, o biodiesel e o gás natural no mercado brasileiro. Sabe-se que estas novas fontes já são realidades em 2015.

O Balanço Energético Nacional (BEN), de 2012, com dados de referência do ano de 2011, apresenta dados preliminares de quanto e como se deu o consumo energético no Brasil em 2011. De acordo com a pesquisa há aumento pertinente das energias renováveis na matriz energética brasileira.

Oferta interna de energia (total da energia demandada no país) cresceu 1,3% em 2011 ante 2010, atingindo 272,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep). Foi uma evolução menor do que a do PIB (soma de todas as riquezas produzidas no Brasil), que, conforme o IBGE, expandiu 2,7%. O menor crescimento da demanda de energia significa que a economia brasileira gastou menos energia para produzir a mesma quantidade de bens e serviços. A demanda de energia per capita ficou em 1,41 tep por habitante (BRASIL, 2012).

Tais mudanças são observadas também nos dados da figura 03.

Figura 3 - Distribuição das fontes energéticas utilizadas no Brasil.

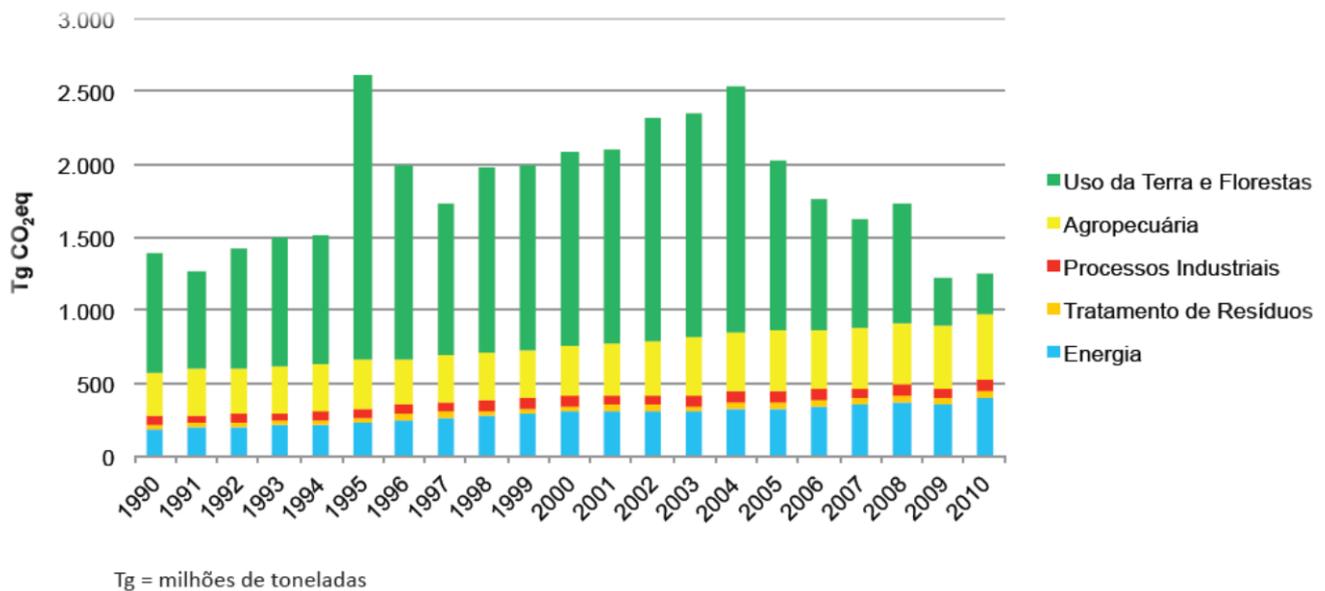


Fonte: TOLMASQUIM, 2012; GOMES, 2013.

Diversos programas foram criados com intuito de amenizar impactos ambientais tais como, Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (Proinfa), o Programa de Conservação de Energia Elétrica (Procel), o Programa Nacional de Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural (Conpet), a Lei de Eficiência Energética, o Programa Nacional do Biodiesel e o Programa do Alcool (TOLMASQUIM, 2007). Programas como estes devem impulsionar à política energética de modo a criar alternativas no combate às problemáticas ambientais e dar ênfase para as fontes energéticas da biomassa, e já mostram resultados positivos no BEN (BRASIL, 2010).

No balanço energético citado, sobre as emissões de gases no meio ambiente, registra-se que a intensidade de carbono em uso na economia brasileira no ano de 2011 “foi de 0,16 kgCO₂/US\$ [2011], o que significa dizer que, em média, nossa economia é cerca de 2 vezes menos intensa em carbono do que a economia norte americana, 1,4 vezes menos que a economia europeia, e 2,8 vezes menos do que a economia chinesa” (BRASIL, 2012. p10). Segundo dados da BEN, este tipo de economia leva a afirmar que cada brasileiro produzindo e consumindo energia chega a emitir, considerando o ano base 2011, uma quantidade de 2,0 tonelada de dióxido de carbono equivalente (2,0 tCO₂-eq), isto corresponde a quatro vezes menos do que um europeu consome e nove vezes menos do que um norte americano.

O Ministério da Ciência, da Tecnologia e Inovação (MCTI) apresentou dados das emissões de gases no período entre 1990 a 2010. Estes dados mostram decréscimo das emissões de gases a partir do ano 2005 até 2010 (ver figura 04).

Figura 4 - Emissões de gases de 2005 a 2010.

Fonte: BRASIL, 2013

3.2.2 Biomassa

A biomassa é uma fonte de energia solar armazenada pelas plantas através do processo da fotossíntese em que o dióxido de carbono é convertido em materiais vegetais principalmente na forma de celulose. A matéria orgânica, resíduos de cultura, resíduos florestais e de processo de madeira, animais, dentre outras, é convertida em bioenergia (IEA, 2007).

O uso da biomassa como fonte energética já se fazia presente há muito tempo. A lenha era a forma com a qual a sociedade da época (aproximadamente século 12) utilizava a energia de maneira não sustentável, para que a sociedade pudesse dispor desta matéria prima, constantes desmatamentos eram necessários. Dessa forma, a ideia da utilização da biomassa como fonte de energia era associada à problemática ambiental do desmatamento. Hoje, esta fonte energética está apoiada no manejo sistemático e sustentável (PHILIPPI JUNIOR *et al.*, 2014).

A utilização desta fonte primária em países em desenvolvimento é de grande valia para a economia, além do que, pode ser aperfeiçoada por meio de tecnologias mais eficientes promovendo melhorias sócio-ambientais, tais como, a redução dos níveis de poluição, o aumento da qualidade de vida e a geração de emprego e renda (ZHANG, *et al.* 2010; BLAS, 2012).

Diversas pesquisas estão em andamento na busca de maior eficiência energética e econômica, bem como, com menor impacto ambiental. No Brasil, estas pesquisas já existem desde a década de 70, sendo os principais programas o do etanol e do biodiesel (BRASIL, 2010).

3.3 BIOCOMBUSTÍVEL

A crise do petróleo e as problemáticas ambientais foram o impulsionador o que a utilização dos biocombustíveis. O desabastecimento de petróleo por volta da Segunda Guerra Mundial foi o estopim para que diversos pesquisadores dessem início aos estudos de descobertas de novas alternativas para a produção de combustível, como exemplo, os biocombustíveis (JOSÉ, 2006; MILLER, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; KUMAR, 2009; HILL, 2009; EIA, 2012). Os biocombustíveis são considerados fontes de energia mais limpa em comparação com outras fontes energéticas como a gasolina e o óleo diesel. Suas matérias primas estão disponíveis em grande quantidade na natureza e são obtidos de diversas espécies vegetais, entre as quais estão: a cana-de-açúcar, as plantas oleaginosas ou mesmo a biomassa florestal. Segundo a lei 9.478, de 6 de agosto 1997, biocombustível é todo aquele combustível derivado de biomassa renovável que é usado em motores a combustão interna e que, se necessário e conforme regulamento, poderá ser usado em outro tipo de máquina.

Há diversos tipos de biocombustíveis como, por exemplo, o bioetanol, biometanol, bioéter, biogás, etc. A biomassa é obtida de recurso renovável que provêm de matéria orgânica com o objetivo principal de produção de energia. Com crescimento em alta ela “é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis” (BRASIL, 2007).

A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia por diversos processos, que incluem a queima direta para geração de calor e eletricidade ou conversões por rotas termoquímicas e bioquímicas, para dar origem a biocombustíveis nas formas sólida (por exemplo, o carvão), líquida (biodiesel, bio-óleo, metanol e etanol) e gasosa (metano e hidrogênio) (SOUZA, 2013).

3.4 BIODIESEL

O biodiesel é uma alternativa aos combustíveis fósseis (derivado do petróleo), que pode ser usado em automotores a diesel. Produzido a partir de fontes renováveis o biodiesel vem se destacando nos dias de hoje como uma fonte energética que emite menos poluentes que o diesel. Pode ser obtido por diferentes processos, como craqueamento, transesterificação

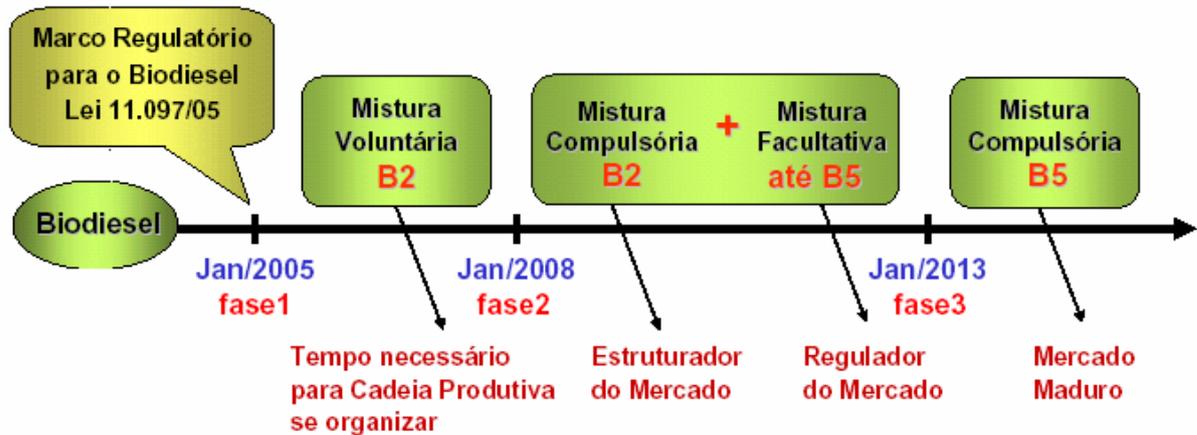
ou esterificação, tendo glicerina como subproduto (MAA e HANNAB, 1999; LUND, 2007; RUDOLPH, 2008; BAROI *et al.*, 2009; GLOVATSKI, e RAIHER, 2013).

A história do biodiesel remete ao século 20 com a ideia do uso de óleo vegetal nos motores a diesel para movê-los. Rudolf Diesel, inventor dos motores a dieséis, já utilizava o óleo vegetal (óleo de amendoim) como combustível. A utilização destes óleos vegetais também foi observada na Segunda Guerra Mundial como meio estratégicos para superar a escassez de petróleo devido aos bloqueios impostos por países que detinham a matéria prima. Com o fim da guerra, a produção e a distribuição voltaram a se normalizar e, com isso, causaram impactos negativos nas pesquisas para o uso do biodiesel. Com a crise iniciada na década de 70 (crise do petróleo em 1973) foram retomadas as pesquisas na busca de alternativas que viessem substituir o combustível fóssil. É nesse contexto que o Brasil passa a fazer parte com mais afinco nas pesquisas de novas alternativas para as fontes energéticas. O país traz extensa possibilidade de síntese do biocombustível relacionada à biomassa haja vista a riqueza de oleaginosas que possui. Entretanto, Segundo Ramos (2011), as tentativas de utilização de biodiesel no Brasil não foram motivadas por questões ambientais, pois estiveram muito mais relacionadas à conquista de autossuficiência energética ou como estratégia para superar crises econômicas.

Mesmo com estas estratégias, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT), desde 1920, já vinha testando combustíveis alternativos. Recentemente, na década de 90, dá-se início aos estudos com mais ênfase a este tipo de combustível, no qual há produção em escala comercial do combustível a partir de plantas com objetivo de atender a preocupação ambiental e o estímulo proporcionado pela competitividade causada pelo aumento nos preços do petróleo. Desde 1991, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) coordena projetos de desenvolvimento tecnológico para combustíveis renováveis, entre os quais se destacam as misturas álcool e diesel e álcool e gasolina.

O Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), teve seu início oficial pela lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 e, inicialmente, teve duas fases distintas. Na primeira fase a mistura de 2% de biodiesel no diesel consumido no país foi compulsória de 2005 a 2008, passando a ser obrigatória entre os anos de 2008 e 2012. Na segunda fase, em 2013, aumentou-se a porcentagem para 5% do óleo mineral (figura 05). Em 2014 o governo alterou o valor da porcentagem para 6 % em julho e 7 % em novembro.

Figura 5 - Mostra a revolução do marco regulatório.



Fonte: RATHMANN, 2006

Uma das diferenças entre estes dois programas está na criação do Selo Combustível Social, concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) ao produtor industrial, que tem o objetivo de apoiar a agricultura familiar, promovendo a fixação do homem no campo com melhoria de sua renda. Foi criado também um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social dos agricultores e incentivar a produção de matéria-prima em todo território brasileiro.

Em 2003, há considerável aumento na produção de biodiesel a partir do óleo de oleaginosas, entre elas a soja.

“A disponibilidade brasileira imediata de biodiesel a partir de soja se concentra na perspectiva do diferencial entre a capacidade nominal de produção da ordem de 51 milhões de toneladas, para uma capacidade de processamento de 36 milhões de toneladas, com a correspondente produção de óleo de soja da ordem de 5 bilhões de litros e a capacidade de produção de biodiesel que é da ordem de 1,5 bilhão de litros, sendo 47% no Centro-Oeste e 40% na Região Sul” (CAMPOS, 2003. p 2).

Neste contexto, a perspectiva de crescimento da utilização de oleaginosas para a produção de biodiesel amplia-se no mercado e já conta com ampla abertura para a entrada de novas matérias-primas. Em 2007, a energia obtida da biomassa foi a segunda maior fonte utilizada, com participação no mercado de 31,1%, ficando atrás somente do petróleo e seus derivados.

A produção de oleaginosas poderá expandir significativamente para atender o aumento da demanda por óleo para a produção de biodiesel, destacando-se o potencial de 70 milhões de hectares com aptidão para o cultivo do dendê, localizados principalmente na região

Amazônica e no Leste do Estado da Bahia. O Brasil tem apenas 50 mil hectares plantados com dendê (CAMPOS, 2003).

Diversas pesquisas estão sendo realizadas a fim de se encontrar novas fontes de matérias primas para o biodiesel. Estas pesquisas se acomodam nas perspectivas de que estas novas descobertas unam a sustentabilidade ambiental com as necessidades socioeconômicas da sociedade. Assim, ainda que com poucos estudos sobre o assunto, uma nova matéria prima que já apresenta estas condições é a *C. procera* mesma será estudada no tópicos mais adiante (ver tópico 3.5.2.3).

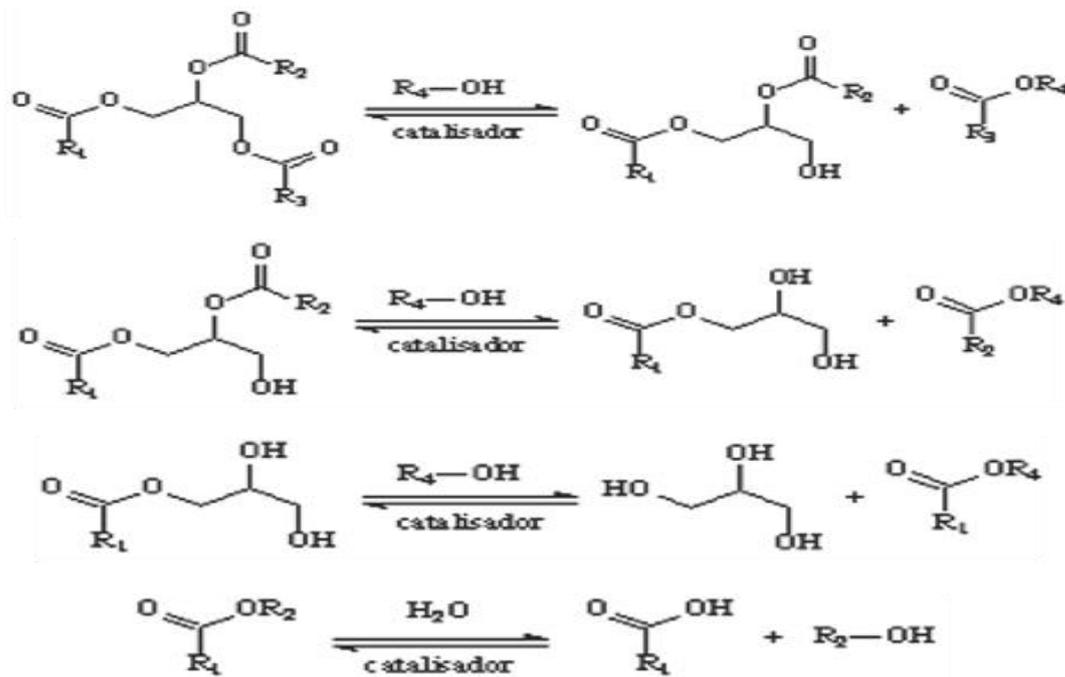
3.4.1 Transesterificação

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com monoalcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol. O composto é obtido através do processo da esterificação, craqueamento, e ainda, a transesterificação.

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por triacilglicerídeos (Figura 6) e trazem ainda como seus constituintes proporções menores de ácidos graxos livres, os mono e di-glicerídeos, além de quantidade baixa de outros constituintes não glicéricos, tais como, carotenóides, esteróis, etc. (GUNSTONE e PADLEY, 1997; FARIAS *et al.*, 2002; VISENTAINER, 2006; LEBEDEVAS, 2006; SOUZA *et al.*, 2009; HELLIER *et al.* 2015).

A transesterificação corresponde à transformação do óleo (triglicerídeos, gordura...) em biodiesel (Figura 06). Esta transformação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di- e mono-acilglicerídeos como intermediários. A estequiometria geral da equação requer três mols do mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações torna necessário um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em mono-alcoóis (MENEGHETTI, 1996; SCHUCHARDTA, 1998; MEHER *et al.*, 2006; HANH *et al.*, 2008; TAPANES *et al.*, 2008; LEUNG *et al.*, 2010; MENEGHETTI, 2013).

Figura 6 - Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos.



Fonte: OLIVEIRA, 2008

Para a reação acontecer se faz necessário o uso de catalisadores, visto que os compostos orgânicos são poucos reativos. Podem-se destacar aqui alguns catalisadores usados para a reação de transesterificação, entre eles destacam-se as bases e os ácidos de Bronsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico. (MOTHÉ, 2005; GARCIA, 2006; VERZIU *et al.*, 2011).

Em conjunto com produto da reação há o subproduto formado que é a glicerina. Esta tem alto valor comercial e são aproveitadas pelas indústrias. No entanto, a grande produção tem depreciado o preço e se tornado um problema na cadeia de produção, visto que, os mercados que utilizam a glicerina condicionam à compra a purificação da mesma, o que gera custos onerosos e a subseqüente diminuição da procura por este produto (FROEHNER *et al.*, 2007; SUAREZ, 2007; OLIVEIRA 2008; CARVALHO, 2011). Convém destacar que estes métodos, mesmo que bastantes utilizados, são considerados menos modernos, por formarem, algumas vezes, sabões, mesmo que as quantidades de ácidos graxos livres e água sejam pequenas. Logo, há inconveniência, em alguns casos, na utilização destes métodos devido as dificuldades na separação das etapas, reduzindo assim o rendimento dos ésteres na fase leve. Há diversos catalisadores que poderiam ser usados para determinada síntese em determinadas

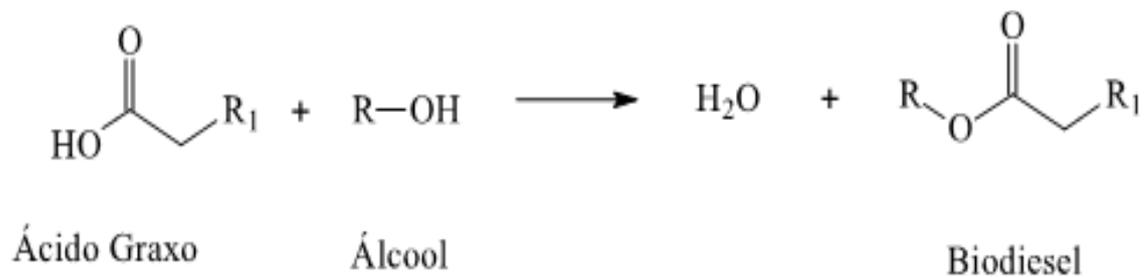
condições ou tipo de composto orgânico (RAMPIN, 2009; SOUZA *et al.*, 2010). Cada catalisador escolhido terá sua particularidade de ação conforme as características do composto orgânico utilizado, ou seja, compostos orgânicos com características mais ácidas deverão evitar catalisadores alcalinos, sendo, em alguns casos, necessário a transesterificação com catalisadores ácidos, como por exemplo, o iodo sublimado, ácido sulfúrico, etc. (ABREU *et al.*, 2004; DABDOUB *et al.*, 2009; DIAS, 2004).

Há ainda novas pesquisas na literatura sobre métodos mais eficientes como os catalisadores heterogêneos, a utilização de condições supercríticas e subcríticas, catálise enzimáticas, entre outras.

Os ésteres metílicos (ou etílicos) têm propriedades físico-químicas semelhantes ao do diesel, entretanto são menos poluentes e biodegradáveis, mas até então, suas propriedades ainda não atingiram o nível necessário para serem usados puros nos motores dos carros sem causar problemas a estes (BAJAJ *et al.*, 2010; ATADASHI *et al.*, 2013).

3.4.2 Esterificação

A reação de esterificação é um processo reversível, obtendo como produto principal um éster específico. Alguns métodos específicos podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, o destaque aqui é a reação de esterificação de Fischer. Nesta, por exemplo, e sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água (Figura 07). Esta reação, quando processada em temperatura ambiente é lenta, mas pode ser acelerada com o emprego de aquecimento e/ ou catalisador. A reação deve ser catalisada com ácidos, e tem como vantagens a capacidade de produzir combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado com formação de água como subproduto. O catalisador ácido é importante no mecanismo de formação dos ésteres (VOLLHARDT, 2004).

Figura 7 - Reação de esterificação.

Fonte: RAMOS, 2011

O processo acontece com a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação de um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R-OH, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster (biodiesel) e à regeneração do catalisador H⁺.

Os Processos de esterificação de ácidos graxos assumem destaque na produção de biodiesel, por ser uma rota tecnológica baseada em matérias primas de alta acidez e que tenham umidade elevada (RAMOS, 2011).

3.4.3 Hidroesterificação

A hidroesterificação possui a vantagem de utilizar catálise heterogênea em vez da catálise homogênea, o que significa menores despesas em etapas de lavagem e neutralização com ácidos e bases. No processo a quantidade de ácidos graxos livres, assim como, a quantidade de água presentes no material graxo não têm tanta importância, pois a primeira etapa do processo é a hidrólise dos triacilgliceróis. Em seguida, o glicerol e a água são separados do meio e os ácidos graxos são submetidos a um processo de esterificação. Estes ácidos graxos livres podem ser facilmente convertidos em biodiesel por um processo de esterificação, que pode ser realizado em meio homogêneo ou heterogêneo. A grande vantagem deste processo é a obtenção de uma fase glicérica mais límpida que facilita o uso do glicerol em outros processos e ausentam o biodiesel de contaminantes como os acilgliceróis (RAMOS, 2011).

3.4.4 Regulamentação da utilização do biodiesel

Desde o início do programa do biodiesel, as autoridades têm realizado diversos ajustes necessários para que a substância venha a ter condições apropriadas de uso. Algumas medidas de correção de estratégias se tornaram necessárias. No Brasil, tem-se misturado os dois compostos em proporções estabelecidas por lei, que regulamente o uso do biodiesel misturado ao diesel conhecido como mistura BX, onde X representa a quantidade de biodiesel misturado ao diesel. Portanto, ao se falar na mistura B2 está representado a quantidade utilizada do biodiesel (2% v/v) em relação ao diesel (SUAREZ, 2007).

Considerando a resolução da ANP de 25/08/2014 (45/2014) que irá apresentar a especificação do biodiesel contida no regulamento técnico ANP nº3 de 2014, definiu o Biodiesel como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna.

O governo possibilita subsídios e inclusão social como forma de geração de emprego e renda. Estas medidas estão apoiadas no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) que apresenta as seguintes diretrizes para a introdução do biodiesel na matriz energética da forma sustentável (BRASIL, 2005; BORGES *et al.*, 2006; BRASIL, 2006; AMARAL, 2009; PORTAL BRASIL, 2014). Introdução do biodiesel na matriz energética de forma sustentável deve levar a:

- ✓ Geração de emprego e renda, especialmente no campo, para a agricultura familiar, na produção das matérias-primas oleaginosas;
- ✓ Regulação de disparidades regionais, permitindo o desenvolvimento de regiões mais carentes do país;
- ✓ Diminuição da redução dos poluentes e dos gastos relacionados ao combate dos chamados males da poluição, em destaque, os grandes centros urbanos;
- ✓ Concessão de incentivos fiscais e políticas públicas direcionadas as regiões e produtores carentes, possibilitando financiamentos e assistências técnicas e conferindo sustentabilidade econômica, social e ambiental;
- ✓ Regulamento flexivo, permitindo o uso de distintas matérias-primas oleaginosas e rotas tecnológicas (transesterificação metílica, etílica ou craqueamento).

3.4.5 Especificação do biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), editou as especificações, que regulamenta os padrões e procedimentos segundo as portarias 2014, tabela 1. que consiste na utilização do combustível e a de nº 255, que regula as limitações necessárias para o aproveitamento do óleo vegetal (MOURA, 2008; LÔBO *et al.*, 2009).

Tabela 1: Valores padrões de qualidade do biodiesel segundo as principais normas mundiais.

Característica	Unidade	Brasil	UE	EUA
		ANP 45/2014	EM 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica* a 15 °C	kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900	---
Viscosidade Cin. a 40 °C*	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, Max.*	% volume	---	---	0,05
Ponto de Fulgor, mín.*	°C	100	120	130
Enxofre Total, Max.*	mg/kg	50	10	15
P. de Ent. de filtro a frio, máx.*	°C	19	Por região	---
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	Anotar	120 (máx.)	---
Est. à Oxidação a 110 °C, mín.	h	6	6	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Metil ésteres com + de 4 =	% massa	---	1 máx.	---

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

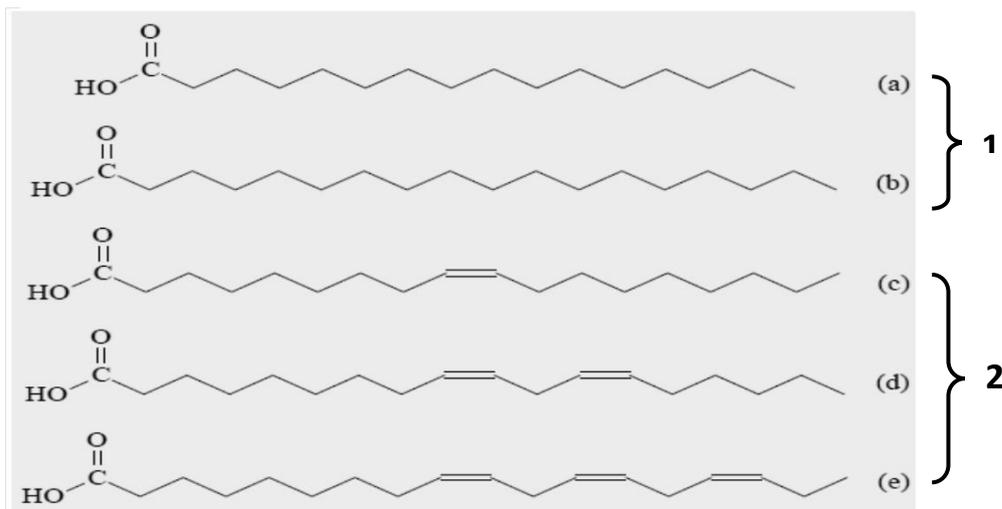
Fonte: LÔBO *et al.*, 2009.

3.5 ÓLEOS VEGETAIS

O óleo vegetal, geralmente extraído das sementes das plantas, é uma gordura formada por triglicerídeo. O mesmo é utilizado como óleo de cozinha, pintura, lubrificante, cosméticos, farmacêutico, iluminação, combustível (biodiesel ou puro) e para usos industriais (MORETTO, 1986).

Encontrados livres, ou na forma de composto, os ácidos graxos de óleos e gorduras se diferem pelo número de carbonos na cadeia e pela quantidade de insaturações existentes na mesma. Na figura 08 estão apresentados os principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (1) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (2) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).

Figura 8 - Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

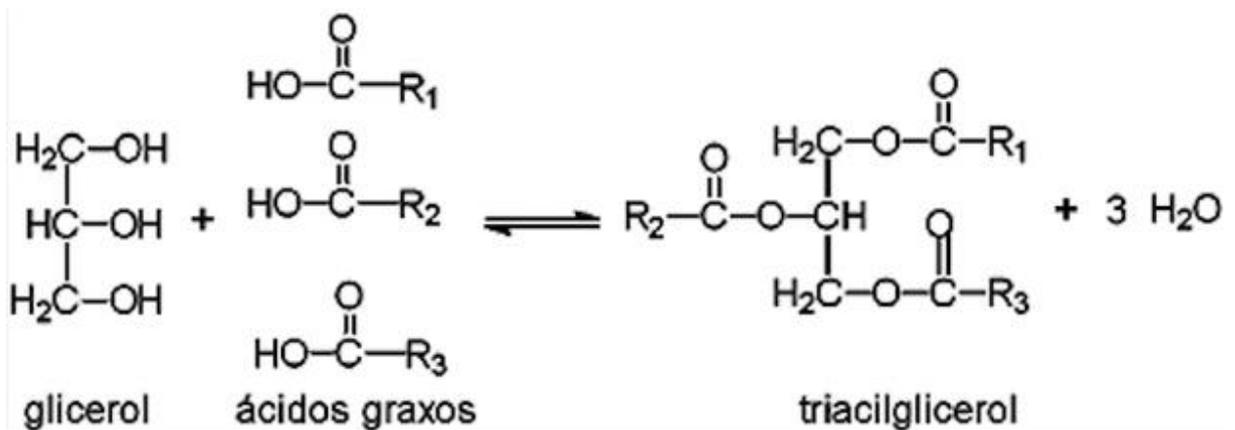


Fonte: RAMALHO *et al.*, 2012.

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem vegetal ou animal, formado predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos.

A figura 09 mostra a reação de formação de um triacilglicerol. Note que há presença de três grupos hidroxila na molécula de glicerol, isto torna necessário, para que ocorra a reação, a presença de três moléculas de ácido graxo para cada uma de glicerol afim de que possa produzir o triacilglicerol (GUNSTONE e PADLEY, 1997; FARIAS *et al.*, 2002; VISENTAINER, 2006; SOUZA *et al.*, 2009).

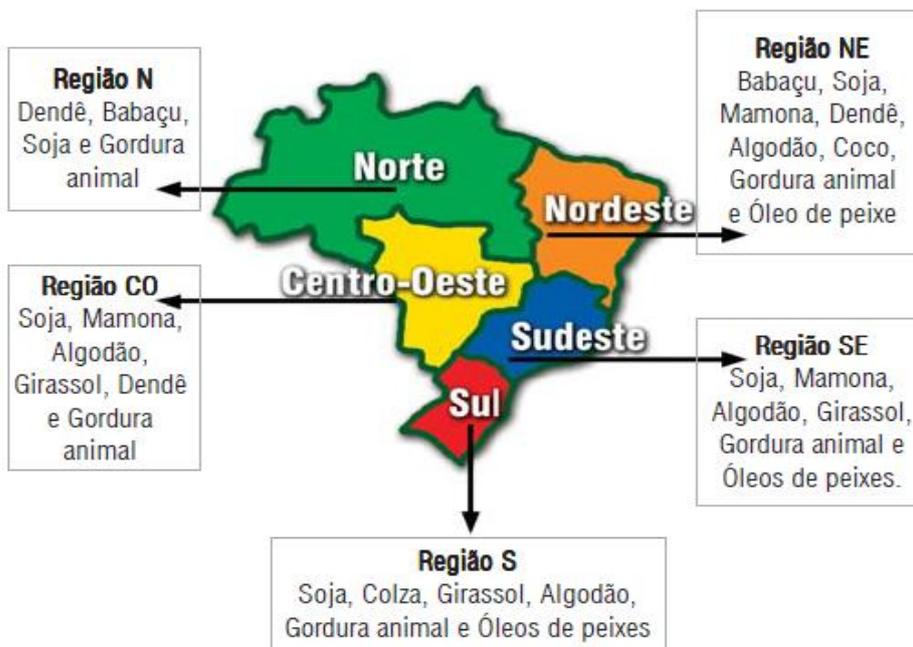
Figura 9 - Reação de formação de um triacilglicerol.



Fonte: MICHA, 2014

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de oleaginosas, destaca-se também por ter grande diversidade desta matéria prima (figura 10), e esta diversidade favorece a produção de energia renováveis como os biocombustíveis.

Figura 10 – Principais matérias-primas para a produção de biodiesel por região do Brasil.



Fonte: MOTHE, 2005

As diversas oleaginosas encontradas no país como o babaçu, girassol, dendê, pinhão manso, gergelim, canola e soja já são bastante estudadas como fontes de matéria-primas para a cadeia do biodiesel (GERIS, 2007).

3.5.1 Soja

A soja faz parte do conjunto das atividades agrícolas com maior destaque no mercado mundial, e também se destaca como a principal oleaginosa cultivada no mundo. No Brasil, em alguns períodos, a leguminosa bate recorde no cultivo. “Entre as safras de 1987/1988 e 2010/2011, enquanto a área cultivada cresceu 90,2%, a produção foi ampliada em 154,7%”. (EMBRAPA, 2011). Segundo a Embrapa (2011), os fatores que provocaram tal crescimento foram:

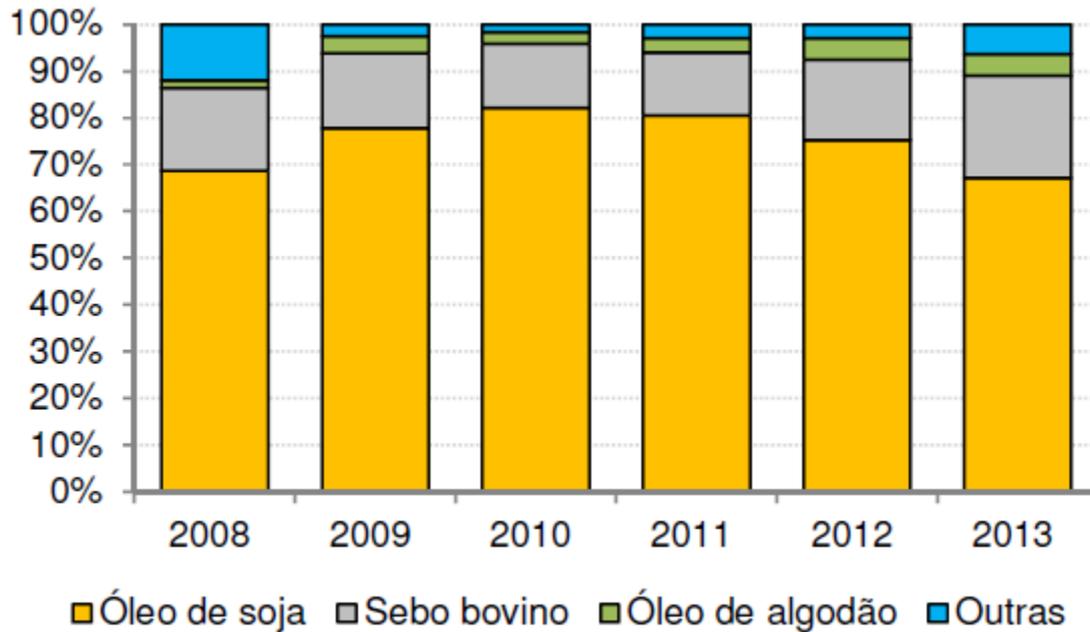
- a) teor de proteína com excelente qualidade;
- b) teor aproximado de 20% em óleo, que pode ser associado à alimentação e a obtenção de biocombustível;
- c) é produzida em larga escala; geralmente se destina ao comércio interno e externo e seu preço deve ser baseado na relação entre oferta e procura;
- d) existe grande demanda e alta liquidez;
- e) grande oferta de tecnologia de produção nos últimos dez anos.

Assim, mesmo existindo diversidade de matéria-prima para obtenção do biodiesel (figura 10 e 11), assim como isenção fiscal do governo brasileiro para a produção de biocombustível a partir do dendê, da mamona, etc., a matéria-prima mais usada é a soja.

Não é de surpreender que o governo federal escolheu a soja como o carro chefe do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Há vantagens econômicas e energéticas, pois “geralmente, o biodiesel derivado da soja gera cerca de 90% a mais de energia do que aquela que é usada para produzi-lo, comparando com cerca de 25% do etanol do milho” (QUESSADA, 2010; BAIRD *et al.*, 2011).

Segundo registro da ANP (2012), a soja se destaca, no Brasil, como a principal oleaginosa para a produção de biodiesel (80%); as outras alternativas que se destacam são o sebo bovino (16%) e o algodão (2,5%). É salutar ratificar que há outras oleaginosas em condições favoráveis como a mamona, o amendoim, o girassol e a canola.

Figura 11 - – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel (%).



Fonte: ANP / Elaborado por ABIOVE, 2013.

Por outro lado, é sabido que a soja tem baixa quantidade de óleo (entre 18% a 20%) comparada com outras oleaginosas como o dendê, pinhão-manso e a mamona. Outro problema é que a soja é um produto alimentício e por isso é socialmente incorreta e inadequada a ideia de utilizá-la como fonte energética num mundo onde está faltando alimentos (DALL'AGNOL, 2007; ZANCAN, 2009; EMBRAPA, 2011).

3.5.2 Oleaginosas alternativas para a produção de biodiesel no semi-árido Nordeste.

Por várias razões a soja é o carro chefe da preferência brasileira na obtenção de óleos vegetais entretanto, a mamona, o pinhão manso e a *calotropis* se apresentam como as mais viáveis fontes de matérias-primárias para obtenção de biodiesel no semi-árido, haja vista que estas matérias-primas superam em quantidade o percentual de óleo produzido pela soja e estão adaptadas ao semi-árido e não são utilizadas para alimentação. Contudo, o que se percebe é que elas não têm hoje competitividade no mercado mundial e nem local (no Brasil) e qualquer escolha que não leve em conta estes fatores estará fadada ao desuso (MOTHÉ, 2005; CÂNDIDO, 2005).

3.5.2.1 Mamona

Apesar da quase ausência de incrementos fiscais e subsídios governamentais, a mamona (*Ricinus communis* L.), também conhecida como rícino, de origem afro-asiática, assume um papel socioeconômico relevante para o semiárido nordestino sendo fonte de emprego e renda para pequenos agricultores. (SILVA, 2009). A mamona é uma espécie de oleaginosa que se estende por quase todas as regiões tropicais e subtropicais. Seu óleo, versátil, deve-se à estrutura química do ácido ricinoleico. Seu principal produto, o óleo, é utilizado na indústria de cosmético e automobilístico como componente de lubrificantes, carburante de motores a diesel fluído hidráulico e outros. Como subproduto tem-se a torta, composto rico em nitrogênio, fósforo e potássio. Sua utilização para a produção do biodiesel mostra-se favorável, haja vista seu potencial nas mais diversas áreas da indústria e propriedades físico-químicas pertinentes (VENANCIO, 2013).

3.5.2.2 Pinhão manso

O pinhão manso, planta pertencente à família das Euforbiáceas, é também utilizada na produção de óleos com fins energéticos. Participante, também, da diversidade oleaginosa brasileira o pinhão-manso entrou para a relação oficial de matéria prima para estudos no ano de 2008. Contudo, a insegurança quanto a seu retorno econômico e energético é o entrave para seu cultivo. Ficou patente que seriam necessários estudos mais aprofundados sobre as condições físicas e químicas que seriam adequadas ao seu processo de crescimento e propagação. Quais técnicas (de manejo) seriam mais eficientes e de que modo poderiam contribuir para o desenvolvimento energético e garantir investimentos futuros. O governo brasileiro mantém cautela referente a esta matéria prima, visto que requer alta demanda de mão de obra, além de serem necessários mais estudos sobre a mesma (GLASS, 2009).

3.5.2.3 C. procera

Planta exótica, de regiões áridas e semi-áridas, com diversos alcunhas (Flor de Seda, Algodão de Seda, Algodão da Praia, Leiteira, Paina-de-Seda, Paina-de-Sapo, Saco-de-Velho, Leiteiro, Queimadeira, Pé-de-Balão, Janaúba e Ciúme), tem como nome científico *C. procera*(Aiton) W.T. Aiton. Pertencente à família *Asclepiadaceae* (*Asclepius*, deus grego da Medicina). A *C. procera* tem porte arbustivo (cerca de 2,5 m) e arbóreo (chega a atingir até

6,0 m) é ereta com poucas ramificações (Figura 12). Nas plantas mais jovens é possível encontrar folhas, pedúnculos, ramos e frutos (Figura 13). Seu fruto é revestido de cera, são inflados, globosos; suas folhas, de aspecto simples e consistência rígida, espessa com cores esverdeadas se concentram mais na parte superior da planta (Figura 14); suas sementes são ovoides, sendo estas presas a um filamento sedoso (painas) (Figura 15). Possui inflorescência (forma pela qual as flores se prendem nos ramos) em pedículos carnosos e cilindros (Figura 16). Sua casca, semelhante à cortiça, flácida, volumosa, porém macia, apresenta cores cinza. Em qualquer parte da planta, quando cortada, se observa fluxo leitoso (látex) (Figura 17). Tem raízes pivotantes e radicular (FAUNA E FLORA DO RN, 2014; MOREIRA FILHO e VIANA, 2002).

Figura 13 - *C. procera*, ereta e com poucas ramificações.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 12 - Plantas mais jovens com folhas, pedúnculos, ramos e frutos.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 14 - Frutos inflados, globosos, com pouco revestimento branco. Folhas, de aspecto simples.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 15 - Sementes ovoides em diferentes estágios de maturação, presas a um filamento sedoso (painas).



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 16 - Inflorescência em pedículos carnosos e cilindros.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 17 - Casca, volumosa e de cores cinza. Pequeno corte na casca se observa fluxo leitoso.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Segundo Andrade (2005), a planta é de ampla disseminação geográfica e vive especialmente em regiões tropicais e subtropicais de todo o mundo (com destaque nas regiões asiáticas e africanas), desenvolve-se em solo de baixa qualidade e umidade. Lindley (1985), citado por Andrade (2005), ratifica que a planta consegue se reproduzir bem, mesmo em precipitações que variam de 150 a 1000 mm anuais; podendo, até, desenvolver-se em solo excessivamente drenados cuja precipitação ultrapasse os 2000 mm. A planta dispõe de sementes aladas envoltas por uma plumagem que se abre em fios finos e que facilita a sua propagação. A rápida e eficiente capacidade de se disseminar e formar adensamentos dá a mesma as condições de sobressair das demais.

No contexto brasileiro, segundo Nascimento e Rangel (2011), a *C. procera* é considerada espécie invasora de acordo com a Portaria IAP (Instituto Ambiental do Pará 2007), que considera espécie invasora as plantas exóticas que podem causar alterações nas propriedades ecológicas, na ciclagem dos nutrientes e nas cadeias tróficas. Leal *et al.* (2010), citando Wilcove e Chen (1998), aponta que “as invasões de espécies exóticas são consideradas a segunda maior causa da atual perda da biodiversidade e a identificação dos fatores que influenciam este processo é de extrema importância para futuras estratégias de prevenção e controle” (MENDES, 1997). A *C. procera* é dominante em áreas abandonadas e/ou degradadas física e quimicamente. Souto *et al.*, (2008) e Capan (2009) citados por Rangel e Nascimento (2011), consideram que esta característica passa a ser indicadora de áreas degradadas. Apesar desses problemas a *C. procera* tem várias vantagens como:

a) Utilização como alimento para ruminante

Ainda há poucos estudos sobre a utilização da *C. procera* como alimento para ruminantes. Contudo, já se observa proveitoso o cultivo da planta para uso forrageiro, na forma de feno. Abbas *et al.* (1992) observou que o arbusto da *C. procera* é sempre verde e que as folhas podem ser usadas puras como alimentação de caprinos sem que se ultrapasse 0.5 kg diário, ou ainda misturadas ao feno de outro forrageiro. Pesquisa realizada por Pereira *et al.*, (2006) sobre a produção do leite de cabra com incremento da *C. procera* como alimento (misturada a outras plantas) mostrou que:

A utilização do feno de flor de seda em substituição ao concentrado acima de 36% apresentou efeito negativo no desempenho para a produção e composição do leite, porém pode ser utilizado em níveis mais baixo sem comprometimento da produção e do animal, garantindo a sustentabilidade dos sistemas nas regiões semi-áridas (PEREIRA, *et al.*, 2006. p 903).

Outro trabalho apresentou coeficiente de digestibilidade da ordem de 72 e 68% para matéria seca e matéria orgânica, respectivamente. Daí se observa que “a flor de seda pode ser consumida por caprinos, proporcionando aumento na digestibilidade da proteína bruta, retenção de nitrogênio, sem prejuízo da matéria orgânica” (MOREIRA FILHO e VIANA, 2002).

b) Como medicamento

Várias pesquisas foram realizadas na tentativa de comprovar sua eficácia no combate a alguns parasitas e no tratamento de enfermidades. O látex da planta é usado para o tratamento de epilepsia, inflamação e inchaços nas articulações. Suas folhas são utilizadas como fungicidas e antibactericidas, as cascas da raiz é utilizada no tratamento de doenças de pele (KUMAR *et al.*, 2004; SOARES, 2008; LAZARO *et al.*, 2012; TOUR e TALELE, 2011; QUAZI *et al.*, 2013).

c) Óleo da *C. procera* como possibilidade para a síntese do biodiesel

Há algumas pesquisas na literatura que propõem o uso das sementes como matéria-prima para combustível, por exemplo, o biodiesel. As sementes, apesar de pequenas e pouco volumosas (Figura 18), têm potencial em óleo da ordem de 26%., segundo Osman e Ahmad (1981), apud Barbosa *et al.* (2010). Comparando-se com as outras sementes, como por exemplo, o óleo do dendê (26%), girassol (38-48%), mamona (43-45%), amendoim (40-50%) e da soja (17%), é salutar perceber que a *C. procera* está dentro dos padrões de rendimentos de outras oleaginosas que também são utilizadas para síntese de biodiesel. (GUARDABASSI, 2006; PHOOA *et al.*, 2014). Kumar (2004) e Barbosa (2010), afirmam baseados no teor de óleo, nas propriedades físico-químicas e nos seus ácidos graxos que a semente contém óleo nas condições apropriadas para síntese do biodiesel.

Figura 18 - Sementes da *C. procer*.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Diante de tantas possibilidades de matérias-primas para a produção de biodiesel, a *C. procer* mostra como mais uma para adentrar na relação das oleaginosas que produz óleo suficiente para a síntese do biocombustível (BARBOSA *et al.*, 2010). Seu óleo contém ácidos saturados e insaturados como os ácidos palmítico (15,77%), palmitoléico (1,73%), elaídico (4,22%) e esteárico (9,49%), sendo que mais de 60% do óleo presente na matéria-prima é de ácidos oleico (33,26%) e linoleicos (35,32%) (BARBOSA *et al.*, 2010).

A planta é altamente versátil e útil nas mais diversas áreas da saúde, alimento para animais, adubo para hortaliças, entre outros. Também pode contribuir para satisfazer as condições previstas pelo governo a geração de emprego e renda, especialmente no campo, para a agricultura familiar (MELO *et al.*, 2001; BRANDES, 2005; GALLEGOS-OLEA, *et al.*, 2008; KUMAR, 2009; OLIVEIRA, 2010; TOUR e TALELE, 2011; DOSHI, 2012; LIMA, 2012; LIMA, 2012; PHOOA, 2014).

3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO E DO BIODIESEL

O uso da matéria-prima para a síntese do biodiesel, assim como o biodiesel produzido, necessitam passar por análises de modo a conferir sua qualidade por comparação com valores padronizados pela ANP e/ou outras normas padrões. A ANP, responsável pelas normas regulatórias que autoriza e fiscaliza a produção, transporte, transferência, estocagem, importação, exportação, distribuição entre outros, mantém padrões rígidos de análises físico-

químicos do composto, de maneira a segurar o uso adequado sem que venha a provocar problemas junto aos equipamentos e ao meio ambiente. A mesma estabelece algumas normas de análises da qualidade que devem ser verificadas como mostrado na tabela 1. Além destas obrigatórias, outras análises permitem inferir sobre a qualidade e deterioração da amostra durante a estocagem sendo importantes no estudo e são discutidas a seguir (ANVISA, 1999; BRASIL, 2014).

3.6.1 Índice de acidez

O teor de acidez é uma das principais características que dá qualidade aos óleos vegetais. Este índice corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos em 1,0 g de amostra. Alguns fatores irão influenciar na qualidade como o tratamento dado a semente e o armazenamento. Logo, a sua acidez está diretamente ligada às condições de conservação da matéria-prima. A alta acidez nos óleos impede que se faça a síntese usando a rota básica tradicional e no biodiesel pode causar problema de corrosão do motor (PEREIRA, 2007; OLIVEIRA, 2008; COSTA, 2012).

3.6.2 Índice de refração

O índice de refração é a relação entre a velocidade da luz no ar e no meio (amostra) e apresenta variações com a variação da temperatura e com a morfologia dos constituintes do óleo, aumentando com o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na mistura (SUAREZ *et al.*, 2007; PEREIRA, 2007). Também é de grande utilidade em uma análise, pois garante a qualidade dos óleos, caso estejam dentro dos parâmetros recomendados (SUAREZ *et al.*, 2007; PEREIRA, 2007).

3.6.3 Viscosidade cinemática

Determinados líquidos, como o melão e óleo de motor, escoam lentamente; outros, como a gasolina e a água, fluem com mais rapidez. A resistência de um determinado líquido a fluência é chamado de viscosidade. Logo, quanto maior for a viscosidade de um líquido mais lentamente ele fluirá.

A viscosidade se relaciona com a facilidade das moléculas individuais dos líquidos poderem mover-se em relação umas às outras. Desta forma, é perceptível que as moléculas dependam de forças atrativas entre elas para se moverem. Assim sendo, quanto maior for a

massa molecular da molécula, mais lenta será seu escoamento. Vale lembrar também que, para a maioria dos compostos a viscosidade diminui com o aumento da temperatura (BROWN, 2007). Desse modo, a viscosidade dos óleos aumenta com o tamanho da cadeia molecular e diminui com a quantidade e posição de insaturações. Óleos de alta viscosidade diminuem a velocidade das reações de produção do biodiesel e os biodieséis com alta viscosidade são prejudiciais aos sistemas injetores de combustível dos motores (MANCINI *et al.*, 2004; RAMOS, 2009).

3.6.4 Índice de ácidos graxos livres

Determina de forma generalizada a quantidade percentual do composto na amostra. A análise revela a qualidade do óleo baseado nas condições de comercialização para o consumo ou como carburante. Este índice informa também a possibilidade ou não de utilizar diretamente o processo da transesterificação ou a necessidade de se fazer a neutralização antes (DANTAS H. G., 2006; FARIAS, 2006; SANTOS, 2010).

3.6.5 Índice de saponificação

É definido, numericamente, como sendo a massa (em mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos de um grama da amostra. Este índice é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos no composto de referência. (FARIAS, 2006; SANTOS, 2010).

3.6.6 Índice de peróxido

O método determina substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Essas são conhecidas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras (PEREIRA, 2007; FREIRE *et al.*, 2013). O índice de peróxido é muito sensível para um estado inicial de oxidação, por que com a degradação da gordura surgem os compostos de peróxido. A ação oxidativa dos peróxidos age sobre o iodeto de potássio e liberam o iodo que, na análise, será titulado com tiosulfato de sódio. Este método determina todas as substâncias em grama de peróxido por 100 g da amostra que irá oxidar o iodeto de potássio (SANTOS, 2010).

3.6.7 Densidade

A ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível) registra como padrão ideal de densidade dos óleos vegetais a margem entre 860 a 900 g. cm⁻³. A densidade é parâmetro importante para uma boa qualidade do biodiesel e está diretamente relacionada à pureza do produto. Desse modo, a densidade dos óleos varia com o tamanho da cadeia molecular e com a quantidade e posição de insaturações que torna as moléculas mais rígidas. Óleos de alta densidade diminuem a velocidade das reações de produção do biodiesel e os biodieseis com alta densidade são prejudiciais aos sistemas injetores de combustível dos motores (FROEHNER, 2007; SANTOS, 2010; ALPTEKIN, 2011).

3.6.8 Água e sedimentos

A análise de água e sedimento irá apresentar a presença ou ausência destes no combustível. Esta verificação se faz importante tanto no aspecto ambiental como na diminuição dos compostos corrosivos, como o enxofre presente no composto, (EVANGELISTA *et al.*, 2010).

3.7 CARACTERIZAÇÃO POR ANALISES ESPECTROSCOPICAS

3.7.1 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho do óleo e do biodiesel

A espectroscopia de absorção no infravermelho evidencia a presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica através da interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com maior intensidade em volta das ligações covalentes que os ligam. A técnica vai destacar os fenômenos relacionados à energia radiante absorvida ou emitida. Esta radiação corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas (ALLINGER, 1978; LOPES, 2004; PAVIA, 2010). A condição necessária para o registro e a identificação das bandas específicas de vibrações é o momento de dipolo. Ou seja, a molécula absorve energia (radiação do infravermelho) e vibra em amplitudes específicas (PRETSCH, 1980; ATKINS, 2008; ALISKE, 2010). As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e

deformações angulares que podem ainda ser simétricas ou assimétricas (GUARIEIRO *et al.*, 2008; HOLLER *et al.*, 2009).

O infravermelho identifica transições dos estados vibracionais quando uma molécula absorve certa energia na região do infravermelho. Estas absorções do espectro eletromagnético promovem distintas vibrações dependendo do tipo de ligações que as moléculas estejam realizando (ALISKE, 2010; SANTOS, 2010). O IV (infravermelho) como é conhecido, é uma técnica analítica não-destrutiva e com sua utilização é possível determinar com bastante rapidez, diversas propriedades, sem pré-tratamento da amostra. A análise de componentes principais em regiões do infravermelho médio é viável para identificar contaminação do óleo vegetal no processo de produção e para revelar misturas ilegais de petrodiesel com óleo vegetal (SKOOG *et al.*, 2009; GONDIM, 2009). A técnica é usada para o monitoramento da transesterificação de óleos vegetais e mostra que a reação ocorreu por meio do aparecimento de bandas correspondentes aos ésteres formados na reação.

A espectroscopia na região do infravermelho engloba os fenômenos associados à absorção e à emissão de energia radiante. Os átomos em uma molécula não são imóveis, estão em constante movimento, sendo que a energia é capaz de mudar seus estados normais de vibração. A condição para que ocorra a absorção na região do infravermelho é que se faça presente a diferenciação do momento de dipolo elétrica, o qual produz movimento de rotação ou vibração.

A técnica se divide em três regiões distintas do espectro (Tabela 2): a região do infravermelho próximo (NIR), a região do infravermelho distante (MIR), e a região do infravermelho médio. No Infravermelho médio a técnica é usada com transformada de Fourier (FTIR). A tabela 4 mostra essas regiões em função do número de onda, do comprimento de onda e da frequência.

Tabela 2: Regiões espectrais do infravermelho em função do número de onda, do comprimento de onda e da frequência.

Região	Número de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)	Região em frequência (Hz)
NIR	12800 – 4000	780 – 2500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
FT-IR	4000 – 400	2500 – 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
MIR	200 – 10	5000 – 100000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: PINTO, 2014

As ligações podem vibrar em modos diferenciados entre os quais se podem destacar: estiramento assimétrico, estiramento simétrico, tesoura, rotação, wag e twist. Esta técnica é bastante utilizada na química orgânica para identificação das funções orgânicas e em conjunto com outras técnicas como CGMS e RMN para identificação de compostos orgânicos. (ANGELO PINTO, 2008; SANTOS, 2010; CORREA, 2012; MILAGRES, 2013; PINTO, 2014).

3.7.2 Caracterização por espectroscopia RMN de hidrogênio (H^1) e de carbono (C^{13}).

Os núcleos de alguns elementos químicos e seus isótopos comportam-se como ímãs girando em torno de um eixo, como por exemplo, o hidrogênio comum e o carbono 13. Nestes, quando em campo magnético muito forte, irradiados por energia eletromagnética os seus núcleos podem absorver energia cujo processo é chamado ressonância magnética nuclear. A ressonância magnética nuclear (RMN) possibilita estudar os núcleos de uma estrutura e os compostos na sua vizinhança.

O RMN é um método amplamente utilizado para a determinação estrutural. Pode ser aplicado na quantificação do rendimento da reação de esterificação de ácidos graxos. Fornece dados referentes aos deslocamentos químicos de prótons e/ou de carbono dos átomos presentes nos triglicerídeos e ésteres, permitindo assim comprovar que a reação ocorreu e quantificar a extensão da reação de esterificação (HORST, 2009; RANGEL, 2010; ROSSET, 2011).

O método de análise é pelos os spins dos núcleos que podem ser excitados pela absorção de ondas de rádio. Há diversos elementos que podem absorver tais ondas. O hidrogênio comum (1H) é um deles. O 1H é o isótopo do hidrogênio com massa 1 que diferencia-se dos outros isótopos do hidrogênio, como o isótopo do hidrogênio deutério (2H) e do hidrogênio trítio (3H). Quando o próton é colocado em um campo magnético externo pode assumir uma das duas vias, a favor do campo (no sentido do campo), energia mais baixa, ou contra o campo (em sentido oposto), energia mais alta. Estes estados de energia diferentes possibilitam a espectrometria (VOLLHARDT, 2004).

A quantificação por RMN de carbono (RMN ^{13}C) é potencialmente mais útil, muito embora a porcentagem do carbono treze (^{13}C) seja somente de 1,1% na natureza. Aqui o RMN ^{13}C será identificado com picos singleto, diferentes dos RMN H^1 que apresenta misturas de picos de intensidades e deslocamentos químicos diferentes (singletos, dupletos, tripletos etc). Ainda que raro o carbono treze, a análise por RMN ^{13}C tem vantagens, por justamente

ser de pouca porcentagem, em não ocorrer acoplamento carbono-carbono. Portanto, esta técnica, combinado com o RMN de hidrogênio, facilita a identificação de compostos. Logo, a análise do RMN é de grande importância para a química orgânica (VOLLHARDT, 2004).

3.8 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISES TÉRMICAS

3.8.1 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

A TG e DTG fazem parte de um grupo de técnicas (tabela 3) nas quais as propriedades física e/ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma temperatura constante ou a um programa de aumento controlado de temperatura, numa atmosfera específica (MOURA, 2008; GODIM, 2009; SANTOS, 2010; IZZO *et al.*, 2011).

Tabela 3: Propriedades físicas medidas e técnicas usadas em análise térmicas.

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise Termogravimétrica* Termogravimetria Derivada*	TGA DTG	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial*	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial*	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímero
Análise de gás Envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise e reação de Superfície

Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reações de superfície Mudanças de coloração.
-----------------------	---	-------	--

Fonte: Adaptado de DENARI, 2013

Segundo Mothé (2009), a termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica, tem como base o estudo da variação da massa de uma amostra causada por uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) e a termogravimetria derivada (DTG) corresponde à primeira derivada dessa em função do tempo ou da temperatura. A DTG apresenta com mais precisão o início e o final do processo, ou seja um recurso matemático que permite visualizar os detalhes do fenômeno que está ocorrendo na curva da TG.

Os fornos chegam a operar a uma temperatura de até 2400 °C. A atmosfera que esta próxima à amostra pode ser controlada e se trabalhar em atmosfera estática ou dinâmica e com diferentes fluxos desta.

As várias aplicações da termogravimetria incluem o estudo da decomposição e da estabilidade térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas; estudos cinéticos das reações, incluindo as reações de estados sólidos e descoberta de novos compostos; determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos, incluindo os padrões primário e secundário, entre outros (PAPERBACKS, 2002; DANTAS, 2006; SANTOS, 2010; JIÃO, 2014).

3.8.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) consistem em medir a diferença de energia entre a substância e um material de referência (inerte termicamente), enquanto ambos passam por variação controlada de temperatura. Como se pode ver, a DSC é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor envolvido com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo.

Para Mothé (2009) a técnica permite obter informações e fazer a caracterização do tipo de energia envolvida (endo ou exo) no evento, além de fazer medidas específicas como, por exemplo: ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, transição vítrea entre outros.

3.8.3 Caracterização por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CGMS).

A técnica é uma das mais úteis ferramentas instrumentais, é utilizada para testar a pureza de uma substância e a separação dos componentes de uma mistura além de, também, ser empregada para examinar composto. Suas vantagens estão ligadas as possibilidades em ser utilizada para identificação (separação) de muitas misturas cuja quantidade pode até ser da ordem de até 10^{-6} L. Vantagem esta importante quando se trabalha com escala pequena (micro) (VOLLHARDT, 2004; SKOOG *et al.*, 2009). A cromatografia gasosa também é usada para o controle da qualidade do biodiesel capaz de quantificar e identificar cada éster, alcoóis metílicos e etílicos e ainda glicerina total, entre outros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os equipamentos, vidrarias e acessórios usados foram os do LACAM (Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais), exceto as análises de, FTIR, RMN de H e C que foram realizadas no Instituto de Química da UFMS (Universidade Federal de Mato Grosso do Sul) e as análises de CGMS que foram realizadas no laboratório de produtos naturais da UERN.

Foram utilizados os seguintes equipamentos: analisador térmico Shimadzu; STA 449-F3 Jupiter TGA-50; Viscosímetro Sayboul Universal marca TIC-17 RGT; balança MAX – AX200 da Shimadzu; Estufas de secagem de marca Quimis; refratômetro digital portátil Quimis modelo Q767D192; espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, com transformada de Fourier ; espectrometro Bruker Avance DPX-300 e o espectrômetro de CGMS-QP2010 Ultra.

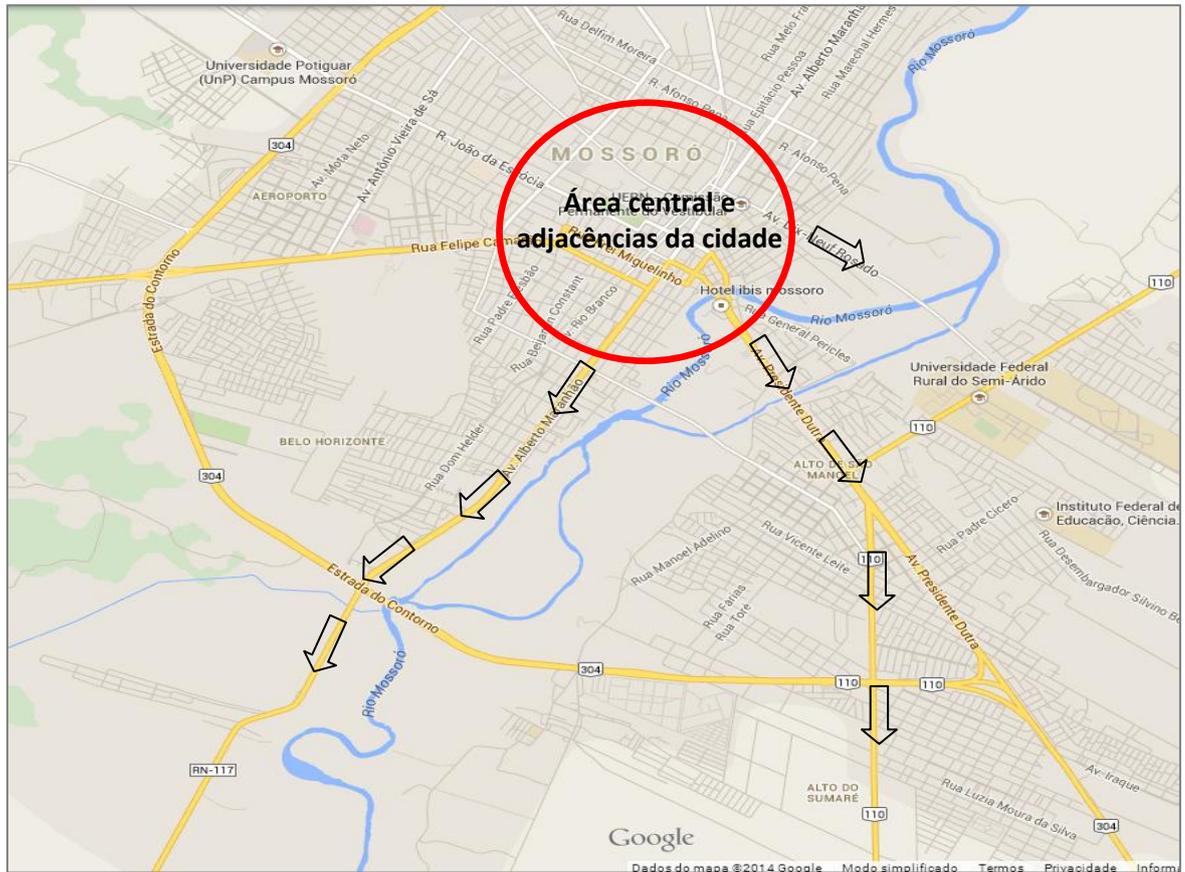
4.2 COLETA E TRATAMENTO DAS SEMENTES

Amostras da planta *C. procera* foram retiradas e uma exsicata da mesma foi preparada e depositada no herbário da Universidade Federação Rural Semi-Árido (UFERSA), localizada na cidade de Mossoró-RN, com número de registro de tombamento: Moss.14832.

As amostras das sementes da *C. procera*, utilizadas na pesquisa, foram retiradas de bulbos das plantas recolhidos na cidade de Mossoró-RN em bairros adjacentes ao centro (Figura 19).

As mesmas foram devidamente limpas e padronizadas antes do início de cada trabalho. Os solventes utilizados foram de grau analítico, e as soluções foram todas preparadas com água destilada e seguindo métodos adequados para que estivessem dentro das condições apropriadas de análise (SOUZA *et al.*, 2006). A amostra foi recolhida seguindo métodos manuais para retirada do fruto (bulbo) da planta.

Figura 19 - Mapa da cidade destacando o centro da cidade e as áreas de acesso aos pontos de coletas.



Fonte: GOOGLE, 2014.

As amostras foram coletadas em 5 pontos (Figura 20), cujas coordenadas geográficas foram registrados com GPS e são:

- *Ponto 1* = 5°13'13.52" S / 37°21'56.18" O;
- *Ponto 2* = 5°14'49.68" S / 37°22'50.13" O;
- *Ponto 3* = 5°16'30.74" S / 37°23'37.10" O;
- *Ponto 4* = 5°12'0.59" S / 37°19'30.14" O;
- *Ponto 5* = 5°14'3.60" S / 37°19'54.12" O.

Os pontos distam entre si, em média de 4,5 km de distância. Todas as coletas foram realizadas em terrenos nas proximidades das estradas (Figura 21) e baldios (Figura 22). Os frutos da *C. procera* foram coletados e levados imediatamente para o LACAM, onde foram abertos e as sementes retiradas (Figuras: 23 e 24). Em alguns bulbos foram medidos suas

espessuras, comprimentos e larguras dos frutos e também realizadas contagens das sementes por frutos (Tabela 4, resultados e discussão), sendo os resultados tratados matematicamente.

Figura 20 – Imagem de satélite mostrando os locais dos pontos das coletas dos frutos (bulbos) na cidade de Mossoró.

Os recursos matemáticos utilizados foram às médias aritméticas e o desvio padrão.



Fonte: GOOGLE, 2014.

Figura 21 - Ponto de coleta nas imediações da rodovia.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 22 - Ponto de coleta em terreno baldio.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 23 - Retirada das sementes do fruto.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 24 - Fruto sendo mensurado.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM DAS SEMENTES

As sementes foram agrupadas segundo ordem de maturação e foram levadas para secagem no ambiente e em estufa com objetivo de determinar os tempos ideais de secagem. Este processo contribui para a evaporação de líquidos voláteis e homogeneizam os compostos presentes na amostra eliminando os que se volatizam na temperatura de secagem usada. O processo de secagem envolve a retirada parcial de água e outros compostos voláteis das sementes, através da transferência de calor, sendo que a secagem natural utiliza o calor do sol, e a secagem em estufa utiliza o calor gerado pela transformação da energia elétrica em térmica. A secagem em estufa (Figura 25) foi feita utilizando de temperatura a 70 °C.

4.4 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

Depois de secas, as sementes foram misturadas e trituradas em um liquidificador doméstico, pesadas e colocadas em sachês feitos com papel de filtro (Figura 26), sendo estes submetidos à extração (Figura 27), nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 horas, usando o método soxhlet e hexano comercial como solvente.

Em seguida, a mistura de hexano e óleo extraído, foi resfriada livremente, até temperatura ambiente e o hexano eliminado em evaporador rotativo (Figura 28). Os óleos obtidos foram mantidos em estufa a 70 °C por 24 h para a eliminação de resíduos de hexano e outras impurezas voláteis. A seguir, foram resfriadas e pesadas para obtenção dos dados usados nos cálculos da % de óleo extraído usando a equação 02, onde O_e é porcentagem de óleo extraído, P_i o peso das sementes antes da extração e P_f o peso das sementes depois da extração:

$$O_e (\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (\text{equação 02})$$

Figura 25 – Secagem das sementes em estufa a 70°C.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 26 – Sementes trituradas e colocadas em saches.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 27 – Processo de extração no Soxhlet.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 28 – Eliminação do hexano em evaporador rotativo.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIODIESEL

O óleo foi caracterizado quanto a sua acidez, índice de ácidos graxos, índice de saponificação, índice de peróxido (BUENO, 2009), índice de refração, água e sedimentos, densidade e viscosidade. A densidade foi determinada por picnometria, o índice de refração determinado por leitura direta usando um refratômetro digital portátil da marca Quimis, a

viscosidade foi determinada usando um viscosímetro e o teor de água e sedimentos usando uma centrífuga (PINTO, 2014). Os métodos são brevemente descritos a seguir.

4.5.1 Índice de acidez

Para determinar este índice, utilizou-se um erlenmeyer de 125 mL e nele adicionou-se aproximadamente 2 g da amostra e acrescentou-se em seguida 25 mL de solução neutra de éter etílico e álcool etílico, respectivamente 2:1, agitando até homogeneizar. Adicionou-se então 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com uma solução previamente padronizada de NaOH ou KOH aproximadamente 0,1 N até se obter a coloração rósea. O branco foi feito repetindo-se o processo com todos os reagentes necessários, exceto a amostra. O índice de acidez é obtido através da equação 03 (CARVALHO *et al.*, 2002; SANTOS, 2010).

$$IA = \frac{V \times FC \times 5,61}{P} \quad (\text{equação 03}).$$

Onde: V = diferença (em mL) de KOH 0,1N gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos a do branco).

FC = fator de correção do KOH.

P = massa em gramas da amostra.

5,61 = equivalente grama do KOH

4.5.2 Índice de ácidos graxos livres

Para a determinação do índice de ácidos graxos foram pesado 5 g da amostra em um erlenmeyer, ao qual adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95 %, previamente neutralizado com solução aquosa padrão de NaOH aproximadamente 0,1 M. Em seguida, aqueceu-se a solução até iniciar-se a ebulição. Na amostra quente adicionou-se 10 gotas do indicador fenolftaleína (a 1%) e titulou-se com (NaOH 0,1N, previamente padronizado) até a coloração rosa persistir por cerca de 15 segundos. O cálculo do índice de ácidos graxos foi feito com a equação 4 (SANTOS, 2010; PINTO, 2014). O branco foi feito repetindo-se o processo com todos os reagentes necessários, exceto a amostra.

$$AGL = \frac{V \times FC \times 28}{P} \quad (\text{equação 04}).$$

Onde:

V = diferença (em mL) de NaOH 0,1N gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos a do branco) em mL.

FC = fator de correção do NaOH 0,1N.

P = massa em gramas da amostra.

28 = equivalente-grama do NaOH e (m) é a massa em g da amostra.

4.5.3 Índice de saponificação

Para a sua determinação foram utilizados 2 g da amostra em erlenmeyer no qual foi adicionado 20 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio 4 % m/m. Em seguida, adaptou o erlenmeyer ao sistema de refluxo e aqueceu-se até a temperatura de fervura, mantendo-se nesta durante 30 minutos. Logo em seguida, o material foi retirado do sistema de refluxo, adicionado de duas gotas do indicador fenolftaleína (1%), e titulado com HCl 0,5N até desaparecer a coloração rósea. O branco foi feito repetindo-se o processo com todos os reagentes necessários, exceto a amostra.

O índice de saponificação foi calculado com a equação 05

$$IS = \frac{V \times FC \times 28}{P} \quad (\text{equação 05}).$$

Onde:

V = Diferença (em ml) de HCl gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos a do branco).

FC = Fator de correção do HCl 0,5N.

P = Massa em gramas da amostra.

28 = fator de correlação estequiométrico equivalente a normalidade da solução de HCl (0,5N) multiplicado pelo peso equivalente de KOH (56g/mol).

4.5.4 Índice de refração

O índice de refração é útil no controle dos processos de hidrogenação, visto que os óleos possuem refingências diferentes. O índice de refração de um óleo aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonada com grau de insaturação dos ácidos graxos presentes

na molécula. Tal índice indica a qualidade e identidade do óleo analisado. O dado foi obtido por leitura direta em um equipamento digital portátil de marca Quimis (MORETTO e FETT, 1998).

4.5.5 Índice de peróxido

O índice de peróxido indica o progresso no ponto de oxidação da amostra. O método determina substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Essas são conhecidas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras (PEREIRA, 2007).

Para a análise foi pesado 5 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 30 mL de uma mistura (P.A) de ácido acético e clorofórmio (3:2). Agitou-se mistura e em seguida acrescentou 0,5 ml de solução saturada de iodeto de potássio. Na etapa seguinte, foi adicionado 30 mL de água destilada e a mistura foi titulada com solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio 0,1N até o ponto de viragem (de alaranjado para amarelo bem claro). Em seguida foi acrescentado 5 mL de solução de amido a 1% e continuou a titulação até o desaparecimento da cor azul. O calculo do índice foi feito utilizando a equação 6.

$$IP = \frac{V \times N \times 1000 \times FC}{P} \quad (\text{equação 06}).$$

Onde:

V = diferença (em mL) de tiosulfato de sódio de sódio 0,1N gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos a do branco).

FC = fator de correção do tiosulfato de sódio de sódio 0,1N.

P = massa em gramas da amostra.

1000 = fator de correção de unidade para expressar o resultado em meq/1000g de amostra.

4.5.6 Densidade

Para a realização da medida utilizou-se a vidraria especifica, o picnômetro (Figura 29).

Figura 29 - Picnômetro utilizado na medição da densidade.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

A medida foi realizada logo após a calibração da vidraria que consiste das seguintes etapas: tarar o picnômetro na balança, preencher com água a ± 20 °C, e em seguida, pesar novamente e anotar o peso. Dessa maneira, utilizando-se a densidade da água na temperatura da medida em g/cm^3 e aplicando-se a equação 07, encontra-se o volume do picnômetro.

$$V = m/d \quad (\text{equação 7})$$

Onde:

d = densidade da água, na temperatura da medida;

m = massa da água (massa do picnômetro com água menos a massa do picnômetro vazio);

v = volume do picnômetro (a ser calculado).

Na determinação da densidade do óleo, tendo conhecimento do volume e da massa do picnômetro pesou-se o mesmo com o óleo, através dos seguintes passos:

1 – colocou-se amostra no picnômetro até a marca padrão do recipiente que caracteriza sua capacidade;

2 – secou-se exterior do frasco com papel absorvente e procedeu-se a pesagem do frasco cheio.

3 – a partir destes valores calculou-se a densidade com a equação 8:

$$d = \frac{m}{v} \quad (\text{equação 8})$$

Onde: m é a massa de óleo e v é o volume do picnômetro usado.

Todas as medidas foram realizados três vezes e a média aritmética simples usada como o valor da análise.

4.5.7 Água e sedimentos

A determinação do teor de água e sedimentos foi realizada conforme a norma ASTM D2709 adaptada para um tubo de 10 mL. O procedimento foi realizado utilizando 10 mL da amostra, centrifugada a uma frequência 1800 RPM, em um tubo graduado de 10 mL durante 10 minutos, utilizando uma centrífuga BIO ENG BE – 4004 (Figura 30). Em seguida, o volume de água e/ou sedimentos foi lido diretamente na parte inferior do tubo como o percentual volumétrico de água e/ou de sedimentos contidos na amostra. Para padronização com a norma o volume observado foi multiplicado por 10, tendo em conta que a norma recomenda que a medida seja feita com 100 mL de Amostra.

Figura 30 - Centrífuga utilizada para medir o teor de água e sedimentos.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

4.5.8 Viscosidade cinemática

A medida de viscosidade foi realizada em um viscosímetro Sayboul (Figura 31) na temperatura de 40 °C Os procedimentos iniciais foram de verificar se o viscosímetro estava limpo; em seguida, foi adicionada a amostra, ligado o viscosímetro, para aquecimento do óleo até atingir 40 °C. Para captar o óleo que estava no recipiente do viscosímetro foi

colocado um becker de 250 mL. Ao se retirar a tampa do viscosímetro cronometrou-se o tempo de escoamento de todo o óleo para o béquer (PINTO, 2014).

Figura 31 - Viscosímetro utilizado na medição da densidade das amostras.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Calcula-se a viscosidade cinemática segundo uma das seguintes fórmulas (equações 9, 10 e 11) de acordo com o tempo de escoamento obtido.

$$VCC = 0,224 \times (SSU) - 185; \quad \text{para } 34 < SSU < 115. \quad (\text{equação 9})$$

$$VCC = 0,223 \times (SSU) - 1,55; \quad \text{para } 115 < SSU < 215. \quad (\text{equação 10})$$

$$VCC = 0,2158 \times (SSU); \quad \text{para } SSU > 215. \quad (\text{equação 11})$$

Onde: SSU é o tempo de escoamento medido em segundos.

4.6 SÍNTESE DO BIODIESEL DO ÓLEO DA *C. PROCERA* VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM IODO SUBLIMADO.

O óleo da *C. procera* foi transesterificado por 24 horas sob refluxo, (Figura 32) empregando-se metanol, iodo sublimado a 1% como catalisador e razão molar do álcool/óleo de 6:1. Após a reação, o material reacional foi transferido para um funil de separação (Figura 33), onde a mistura reacional foi diluída com éter etílico, para melhor visualização das fases. Após a diluição o catalisador foi removido por meio de duas lavagens com solução saturada

de tiosulfato de sódio. Transferiu-se o material reacional para um erlenmeyer de 250 ml e adicionou-se sulfato de sódio anidro para a retirada da água remanescente e extraiu-se o solvente de diluição (éter etílico) com o auxílio de um evaporador rotativo (Figura 28). As massas de ésteres metílicos foram aferidas para os posteriores cálculos de rendimento com base na equação 11, onde m_o é a massa da amostra (óleo), m_b é a massa do biodiesel obtido da reação de transesterificação, $R\%$ é o rendimento da reação (OLIVEIRA, 2008; SANTOS, 2010).

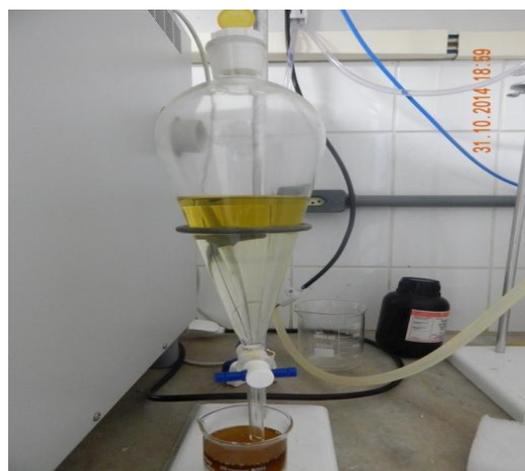
$$R\% = \frac{m_b}{m_o} \times 100 \quad (\text{equação 12})$$

Figura 32 - Sistema de reação com refluxo da mistura reacional.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 33 - Funil de separação com a fase orgânica diluída em éter etílico.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

4.7 SÍNTESE DO BIODIESEL DO ÓLEO DA *C. PROCERA* VIA HIDROESTERIFICAÇÃO COM H_2SO_4 .

A hidrólise do óleo foi realizada com hidróxido de sódio (NaOH), na razão de 1:3, e etanol como solvente. As reações foram realizadas em um reator de vidro de 500 mL, acoplado a um condensador de refluxo e um agitador magnético, sob pressão atmosférica, durante um período de 2 h. Após a reação, a mistura reacional foi colocada em um funil de separação, onde foi adicionado éter a fim de extrair os materiais insaponificáveis. A seguir ocorreu a separação das fases, a parte aquosa foi submetida à acidificação com ácido sulfúrico

concentrado gota a gota, até a obtenção dos ácidos graxos e água, sendo que esta foi separada por secagem com sulfato de sódio.

Os ácidos graxos obtidos foram submetidos ao processo de esterificação. Para tal processo utilizou-se os ácidos graxos na razão molar 1:1 com metanol, utilizando 2% de H_2SO_4 como catalisador. A reação foi realizada em um balão de vidro de 500 ml acoplado a um condensador em refluxo e um agitador magnético sob pressão atmosférica, durante 1 hora. Após a reação, o biodiesel foi extraído com uma porção de éter, para facilitar a separação das fases, e após a extração foi levado ao evaporador rotativo a pressão reduzida, para completa eliminação do éter. Em seguida, o mesmo foi seco em estufa a uma temperatura de $70^{\circ}C$, por 24 h, para evaporação de compostos voláteis e umidade.

4.8 ANÁLISE TÉRMICA

As análises térmicas foram realizadas com o objetivo de caracterizar o comportamento térmico do óleo e do biodiesel da *C. procera* e verificar se os ácidos graxos foram convertidos em ésteres metílicos, ou seja, verificar a ocorrência da reação de transesterificação e determinação do grau de conversão obtido.

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um analisador térmico, marca STA 449F3-Júpiter (Figura 34), com variação de temperatura de 30 a $600^{\circ}C$ e razão de aquecimento de $10^{\circ}C/mim$, sob atmosfera inerte de nitrogênio, as amostra foram pesadas em cadinho de alumina com, aproximadamente, 6 mg da amostra (SANTOS, 2010).

Figura 34 - Analisador térmico usado nas análises térmicas.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

4.9 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de absorção de infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, varredura entre 4000 a 500, com transformada de Fourier, em filme de CHCl_3 para líquidos.

4.10 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RMN DE HIDROGÊNIO (H^1) E DE CARBONO (C^{13})

Os espectros de RMN foram realizados no aparelho Bruker Avance DPX-300 sendo empregadas as frequências de 300 MHz para ^1H e de 75 MHz para ^{13}C . A referência interna foi ajustada a partir do sinal de TMS e dos sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente (CDCl_3), o volume de CDCl_3 é de cerca de 0,7 mL e a quantidade de amostras de cerca de 15 mg.

4.11 CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (CGMS).

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa foi realizada em um GCMS-QP2010 Ultra, com temperatura de ionização de 200 °C, pressão a 68,3 Kpa, coluna de temperatura do forno 50°C, temperatura de injeção 250 °C, módulo de injeção split, fluxo controlado por pressão, pressão de 68,3 kPa, fluxo total 76,2 mL/min., fluxo da coluna 1,20 mL/min, velocidade linear de 39,7 cm/seg. e fluxo de purga de 3,0 mL/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 COLETA DAS SEMENTES.

Quase todas as sementes coletadas foram utilizadas para a extração do óleo. Algumas poucas foram descartadas por estarem com baixa qualidade (Indícios de apodrecimento, haja vista o tempo de armazenagem, em média de 3 a 4 semanas, para que se obtivesse uma quantidade de amostras razoável para extração). O período para cada coleta visto o tempo de maturação das sementes não foi fixado. Provavelmente, as diferentes datas das coletas, sem uma padronização efetiva, e ainda, a armazenagem das sementes, antes e após secagem, podem ter afetado algumas amostras, bem como a qualidade do óleo extraído (SOUZA e LIMA, 1985; SANTANA, 2007; LOPES, 2010; ORO *et al.*, 2012; LEAL *et al.*, 2013).

5.2 MEDIÇÕES DOS BULBOS E CONTAGEM DAS SEMENTES

Com objetivo de verificar a influência da maturação na quantidade de sementes e se existia algum padrão nas medidas dos frutos (bulbos) e sementes (quantidade) coletadas, foram realizadas medições aleatórias dos frutos, de comprimento, largura e altura dos frutos e feito a contagem das sementes por frutos. Em seguida, foram realizados cálculos estatísticos (desvio padrão e médias aritméticas) das medidas (LUNET, 2006). Valores acima do desvio padrão, em vermelho e itálico (Tabela 4), foram eliminados dos cálculos, sendo refeitas a média e o desvio com os restantes.

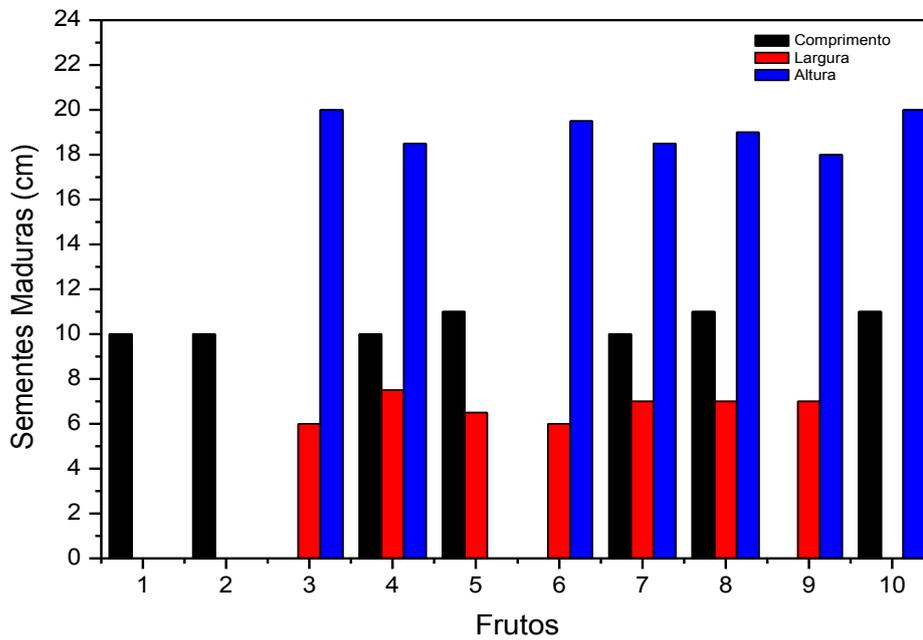
Tabela 4: Medidas dos frutos maduros e verdes (comprimento, largura e altura) e contagem das suas sementes.

Frutos	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Altura (cm)	Sementes por Fruto
Frutos Maduros				
1	10	5	15	268
2	10	8,5	18	187
3	15	6	20	380
4	10	7,5	18,5	392
5	11	6,5	20,5	385
6	13	6	19,5	376
7	10	7	18,5	375
8	11	7	19	330
9	9	7	18	157
10	11	8	20	305
Média	10,43	6,71	19,07	346
Desvio Padrão	0,53	0,57	0,78	46
Frutos Verdes				
1	16	12	21	380
2	14	10	20	393
3	14	8	19	348
4	12	7	21	309
5	10	6	20	334
6	11	7	22	321
7	12	7,5	21	343
8	13	9	20,5	331
9	11	7	20	327
10	13	8,5	23	362
Média	12,71	7,71	20,5	338
Desvio Padrão	1,11	0,80	0,50	14

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

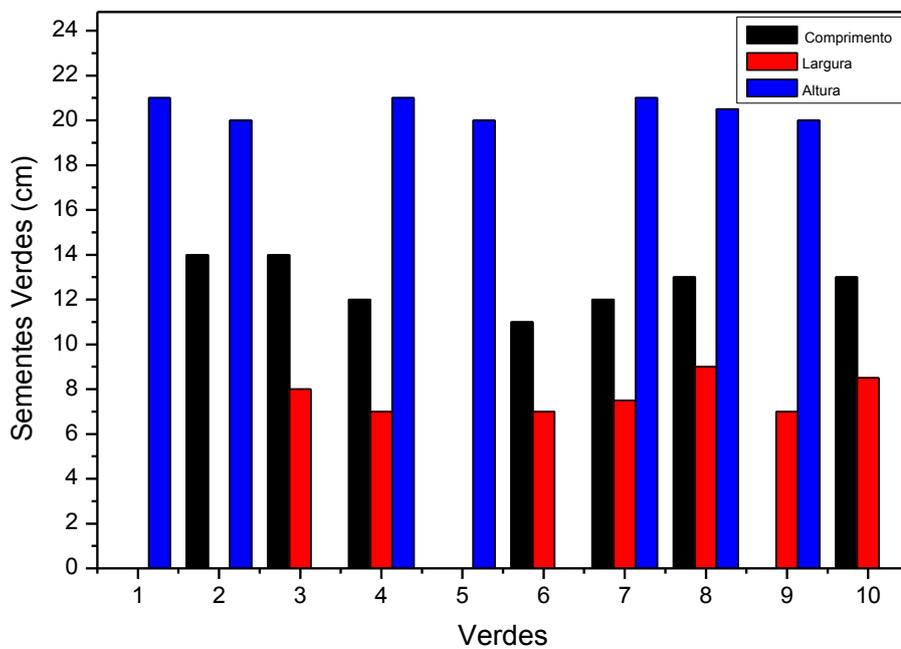
A tabela 4 mostra os resultados obtidos indicando que não existe diferença significativa entre o comprimento, a largura e a altura de frutos verdes e maduros, o que é confirmado nos gráficos nas figuras 35 e 36. Os resultados também mostram que o número de sementes, o comprimento, a largura e a altura oscilam pouco, sendo possível considerar que a quantidade e os demais parâmetros são praticamente iguais, dentro do erro médio, independentemente do seu grau de maturação (ver figura 37).

Figura 35 - Resultados individuais do Comprimento, largura e altura dos bulbos maduros examinados.



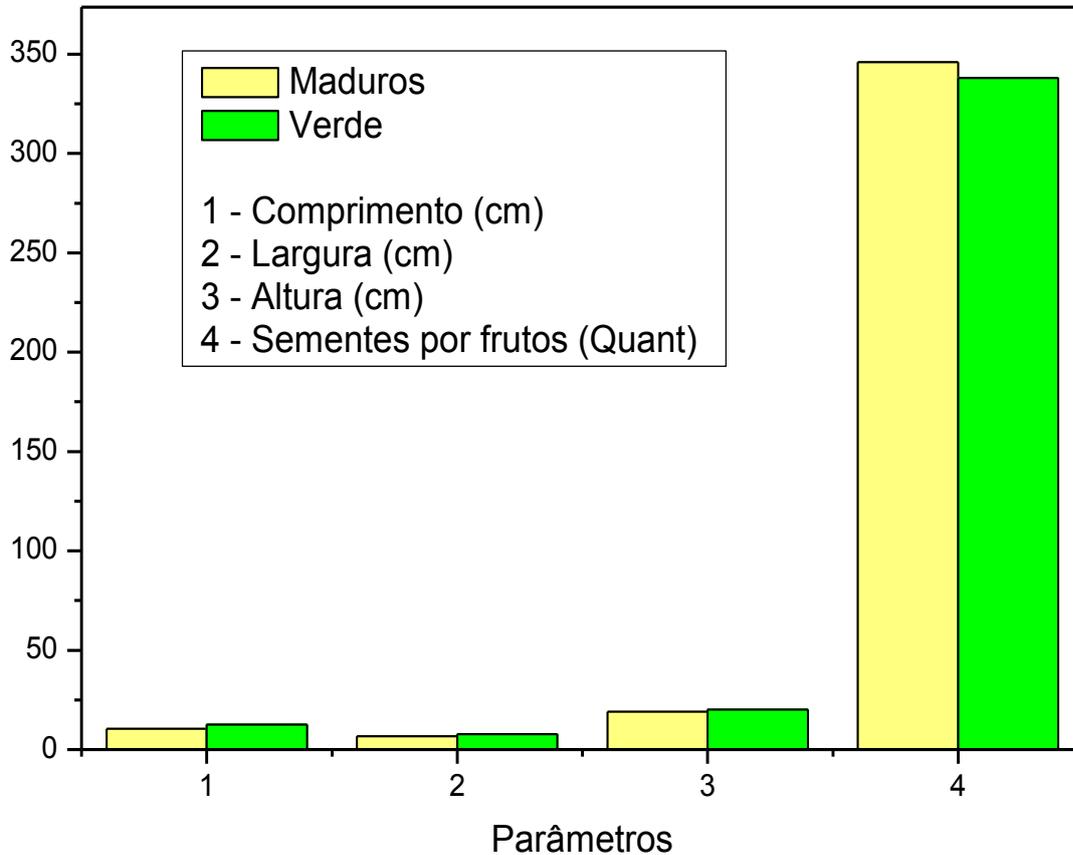
Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 36 - Resultados individuais do comprimento, largura e altura dos bulbos verdes examinados.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 37 - Resultados médios do comprimento, largura, altura e número de sementes dos frutos verdes e maduros examinados.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Assim, os resultados mostraram que a seleção dos frutos para coleta, referente ao número de sementes, não deverá levar em conta o grau de maturação e as suas dimensões já que as mesmas não têm grande influência nas quantidades de sementes presente em cada fruto.

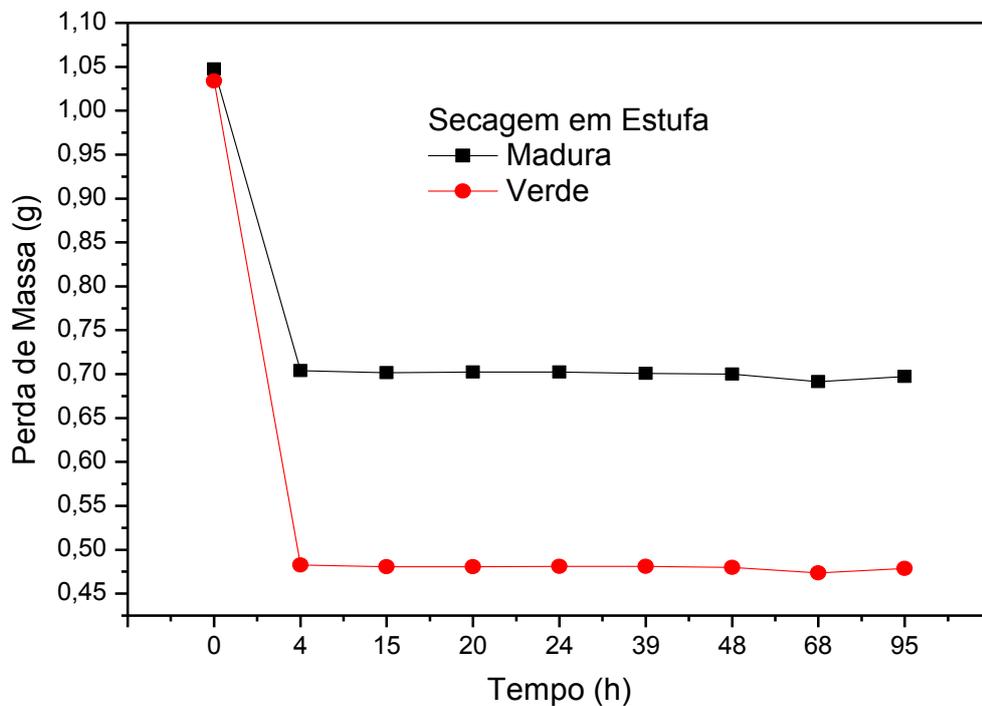
5.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM DAS SEMENTES

Como a constituição de compostos presentes em sementes verdes e maduras podem ser diferentes, e mesmo as sementes classificadas como verdes ou de maduras podem apresentar compostos diferentes, optou-se por fazer uma secagem para padronização das condições iniciais de trabalho (BATISTA, 2000; TEIXEIRA, 2010).

As figuras 38 e 39 mostram que as sementes verdes e maduras apresentaram perdas de massas e atingiram estabilidades diferentes quando submetidas à secagem na temperatura ambiente e em estufa com temperatura constante de 70 °C.

Observando a figura 38, secagem em estufa, percebe-se que nas primeiras 4 horas há perda de massa considerável para ambas as sementes, ou seja, no intervalo de tempo de 4h as sementes maduras perdem aproximadamente 31% de sua massa inicial e as sementes verdes 54%. Nos intervalos de tempo subsequentes não ocorreram perdas de massa significativas de modo que com 10 horas de secagem se considerou que elas atingiram peso constante, com ± 69 e 46 % da massa inicial, respectivamente para as sementes verdes e maduras.

Figura 38 - Variações das massas das sementes maduras e verdes em função do tempo de secagem em estufa (70°C).



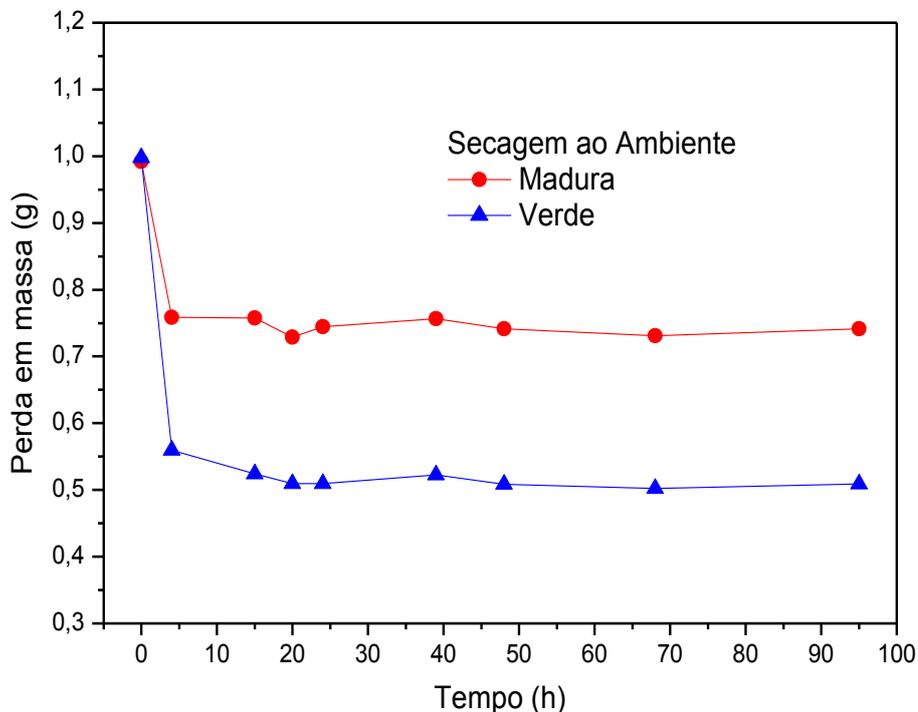
Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Na figura 39, secagem ao ambiente, percebe-se que as sementes maduras perdem 24,3% de sua massa no tempo de 4h. Para as sementes verdes a perda percentual foi de 43% de sua massa inicial, com a estabilização ocorrendo a partir das 10 h do processo para as sementes maduras, enquanto que as sementes verdes atingem a estabilidade com 24h de secagem.

Assim, percebe-se que a secagem em estufa é mais viável do que a secagem ao ambiente, devido à rapidez com que se chega à homogeneização dos compostos voláteis.

Os resultados mostram ainda que as sementes verdes e maduras apresentam composições diferentes e que o tempo de secagem das mesmas na estufa, para eliminar compostos voláteis, deve ser de pelo menos 4h. Como a % de massa final nas sementes verdes e maduras são diferentes, deduz-se que a composição dos óleos presentes nas sementes verdes e maduras devem ser diferentes razão pela qual se resolveu trabalhar exclusivamente com as sementes maduras e tratadas na estufa por 10 h, pelo fato dessas apresentarem maior estabilidade em relação à presença de compostos voláteis estáveis a 70 °C.

Figura 39 - Variações das massas das sementes verdes e maduras em função do tempo de secagem ao ambiente.



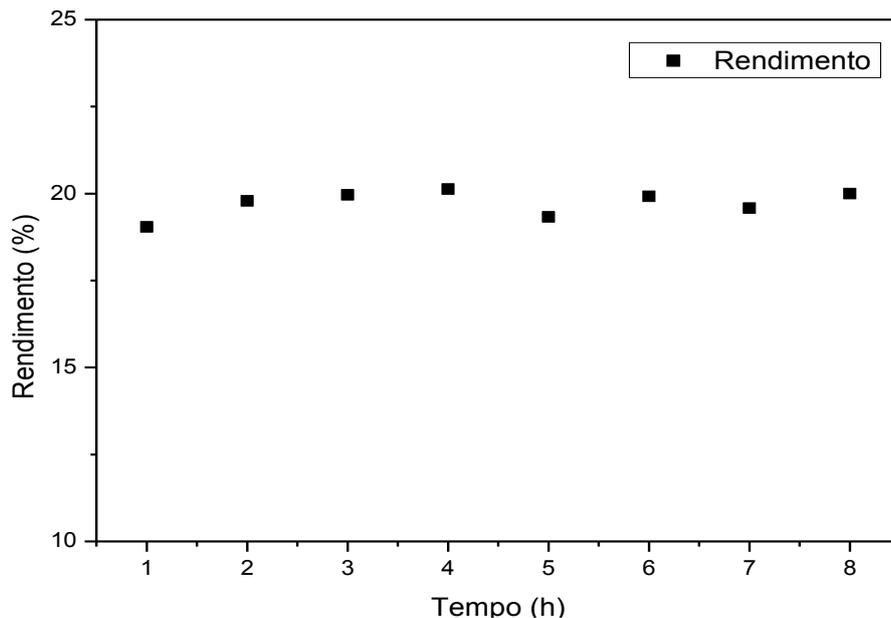
Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.4 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO

Na sequência, as sementes maduras secas em estufa a 70 °C foram trituradas, colocadas em sachês e levadas para extração no soxhlet, variando o tempo de extração de 1 a 8 h.

Na figura 40, pode-se conferir a evolução do teor extraído em função do tempo de extração, ficando claro que em 4 h de extração atinge-se o máximo de rendimento que é de 20 ± 3 %. A partir daí, mesmo aumentando o tempo de extração, os valores permanecem praticamente constantes até 8 h de extração. Este valor é igual, dentro do erro experimental, ao encontrado por Barbosa *et al.*, (2010) que foi de 22 %. Assim, para a realização do trabalho se usou, o tempo de extração de 4 h para a obtenção do óleo.

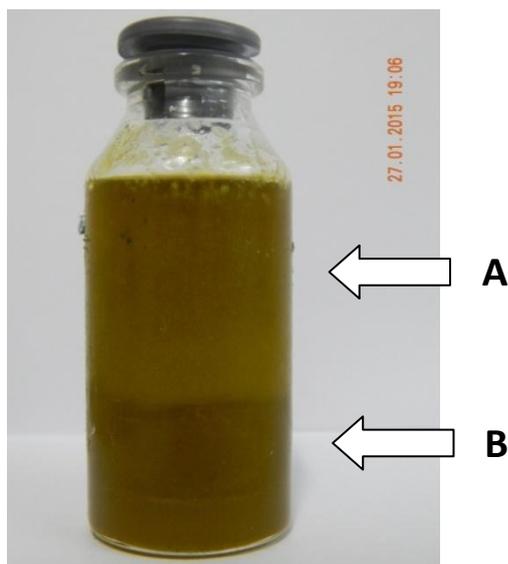
Figura 40 - Rendimento percentual de óleo das sementes da *C. procera*.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

O óleo obtido é um líquido de cor amarelo-esverdeado de cheiro característico que se separa em fases quando guardado em geladeira (figura 41). Duas fases podem ser visualizadas em função do estado físico, sendo a fase de baixo sólida e a de cima líquida. Estas duas fases, líquidas e sólidas, ainda se subdividem cada uma em pelo menos duas fases com diferentes colorações, mostrando que o óleo é uma mistura de compostos orgânicos diferentes.

Figura 41 - Separação de fases líquidas (A) e sólidas (B) do óleo após estocagem em geladeira.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DA *C. PROCERA*

5.5.1 Caracterização físico-química

A etapa seguinte consistiu em analisar as propriedades físico-químicas do óleo extraído. Os valores obtidos estão registrados na tabela 5 no qual se pode constatar que o índice de acidez apresentou valor elevado (5,540 mg KOH/g de amostra), quando comparado com o valor de Barbosa (2010) que foi de 1,86 mg KOH/g de amostra. Este valor elevado irá dificultar a obtenção do biodiesel, nas condições de sínteses alcalinas comumente usadas. A ANP considera como valor padrão 0,5 mg KOH/g. Um elevado índice de acidez pode ser indicativo de que o óleo sofreu quebras em sua cadeia de trigliceróis, liberando seus constituintes principais, que são os ácidos graxos. Ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras na forma de mono, di e triglicerídios, sendo que uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto tem grande quantidade destes compostos ou está em acelerado grau de deterioração (MURGEL, 2010). Neste caso a matéria-prima deve passar por um tratamento prévio, para poder ser utilizada em uma transesterificação básica. Na tabela 5 percebe-se também que o índice de ácidos graxos livres está elevado, sendo que esse valor elevado pode ser um indicativo do primeiro estágio de decomposição do óleo.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do óleo da *C. procera*.

Análise	Resultados	Especificações da ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	5,540	0,50
Índice de Ácidos Graxos Livres (mg KOH/g)	108,57	---
Índice de saponificação (mg KOH/g)	196,804	---
Índice de Refração	1,463	---
Índice de Peróxido (meq/kg)	9,370	---
Índice de iodo (g/100g)	43,01	---
Densidade (g/dm ³)	0,912	0,850 – 0,900
Água e sedimentos (%)	0	0,05
Viscosidade (cSt)	36,583	---

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Para o índice de peróxido obteve-se 9,37 meq/1000g. Tal valor está dentro dos padrões admitido por Malacrida (2003) o qual afirma que o valor encontrado não deve ultrapassar 10 meq/1000 g de amostra. Valor acima deste indicaria a deterioração oxidativa da substância.

Na determinação do teor de água e sedimentos, a amostra não apresentou presença destes materiais, o que é bom e indica que o processo de extração não deixa resíduo ou água no óleo.

Para o índice de saponificação, o valor obtido na análise foi de 196,804 mgKOH/g, o qual está dentro da faixa dos valores encontrados (189 - 195 mg KOH/g) em óleos usados na síntese de biodiesel e indica que para este parâmetro o óleo é propício para ser transesterificado.

A densidade (0,912 g/cm³) foi próxima dos óleos comumente usados para síntese do biodiesel, mas está ligeiramente acima dos valores aceitos na legislação (ANP, 2014), que indicam valores entre 0,850 e 0,900 g/cm³.

Para o índice de refração o valor obtido (1,463 g/100g) está muito próximo do encontrado na literatura que é entre 1,473 - 1,477 g/100g. Neste caso, o valor é considerado bom (FREZZA, 1999).

A viscosidade cinemática obtida foi de 36,58 cSt, valor aceitável, mas mais alto que valores de referência de outros óleos vegetais como a soja 13.1, o girassol 13.3, a canola 14.2 e a mamona 29.6 (cSt), (SOUZA, *et al.*, 2011, ALMEIDA *et al.*, 2007). Deve-se destacar

que valores elevados no óleo tornam a reação de síntese mais vagarosa e exige mudanças em suas condições. Tais valores são transferidos para o biodiesel derivado deste óleo, sendo que neste caso, valores altos são prejudiciais a injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasiona o aumento da viscosidade e afeta a fluidez do combustível.

O índice de iodo relaciona-se com as reações de halogenação na qual cada dupla ligação presente em ácidos graxos insaturados possibilita as reações com dois halogênios. Para Maia (2006) quanto maior o valor, maior o número de duplas ligações presente no óleo. O número de saturações têm efeito nos valores da viscosidade, densidade e na estabilidade oxidativa dos biodieseis. Para a amostra em questão o valor apresenta padrão aceitável e dentro das especificações (O valor máximo aceito na norma EN 14214 é de 120 g I₂/100 g) (MAIA, 2006; LOBO *et al.*, 2009).

Assim, com estes valores é possível afirmar que o óleo apresenta a maioria das propriedades favoráveis a transesterificação, pois valores padrões da ANP, como por exemplo, água e sedimento e densidade. A acidez e a viscosidade, cujos valores são altos, podem ser minimizadas pelo controle das condições de reação como o uso da rota ácida ou heterogênea e um valor alto da razão álcool/óleo, respectivamente.

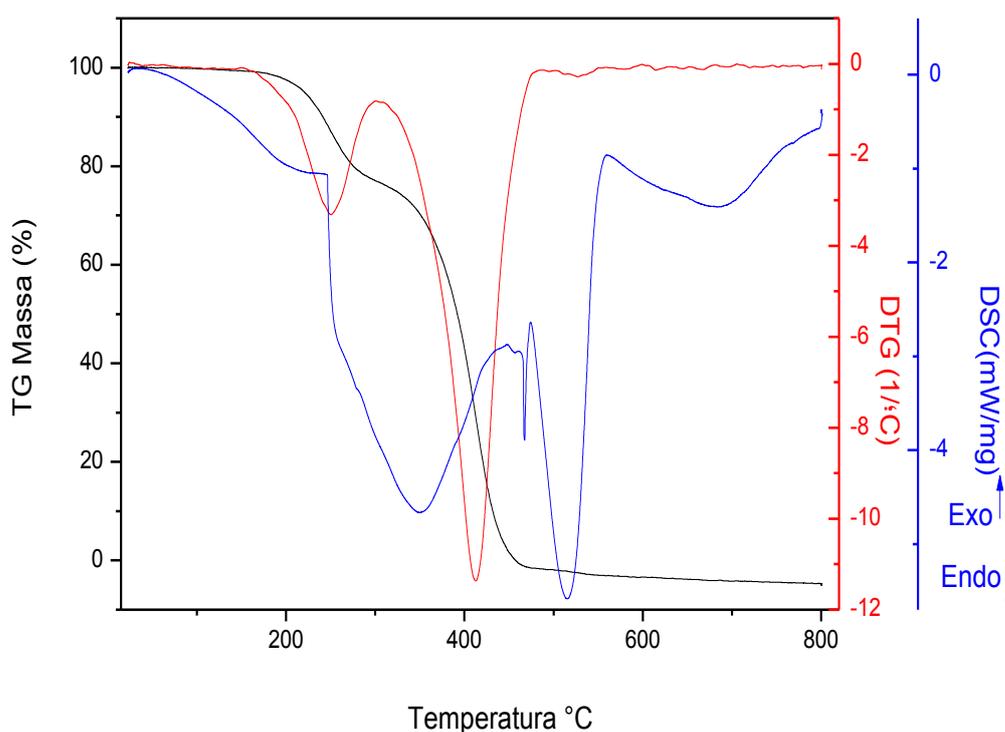
5.5.2 Caracterização térmica (TG/DTG/DSC)

A termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG), propiciam o estudo do comportamento térmico da amostra. A curva de TG/DTG do óleo da *C. procera* pode ser visualizada na figura 42 que mostra dois eventos térmicos correspondentes às perdas de massa que ocorrem com a elevação da temperatura do óleo. Os resultados mostram a presença de materiais com duas faixas características de volatilização; uma entre as faixas de temperatura de 133 – 301 °C com máximo em 252 °C, responsável por aproximadamente 21 % da perda de massa e a outra, correspondente a faixas de temperatura de 301 – 479 °C, com máximo em 411 °C, responsável por aproximadamente 77% da perda de massa da amostra. Estes resultados são coerentes com os encontrados por CGMS que indicam 24% de ácidos com 16 carbonos e 76% de ácidos com 18 carbonos na cadeia. O mesmo está de acordo com as observações visuais do óleo (ver figura 41) que apresentam duas fases (uma sólida e a outra líquida) que corresponderiam a materiais de diferentes estruturas moleculares e/ou diferentes massas molares médias. Cabe destacar que não é possível verificar a liquefação da fase sólida, visto que esta ocorre em temperaturas inferiores a 25 °C. A curva indica que todo o

material é volatilizado nestes dois eventos, não existindo impurezas orgânicas (restos de solventes) ou água no mesmo, restando apenas, uma pequena quantidade de resíduo após o experimento (ver tabela 6), o qual pode ser impurezas inorgânicas e ou compostos de altas massas moleculares advindos de reações que aumentem (dimerização e polimerização) ou causem entrecruzamento de cadeias de modo a impedir a volatilização dos mesmos durante o experimento.

A curva DSC (calorimetria exploratória diferencial) mostra que os picos com máximo em 185 °C e 350 °C são endotérmicos e como ocorrem com perda de massa são interpretados como sendo a volatilização de compostos de massa molecular diferente ou com estruturas diferentes.

Figura 42 - Curvas térmicas mostrando o comportamento típico do óleo de *Calotropis procera*.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Além destes, mais dois picos exotérmicos são vistos em 472 °C e 560 °C, que correspondem a degradação térmica dos compostos, volatilizados anteriormente e ocorrem, praticamente, sem perda de massa na TG.

Por último temos um pico endotérmico longo na faixa de 560 °C a 800 °C, indicando que os produtos de degradação podem reagir novamente antes de deixarem o aparelho ou formarem resíduos carbonizados.

A tabela 6 especifica a perda percentual de massa, o intervalo de temperatura (temperatura de início e temperatura final) para cada evento de perda de massa e a massa residual ao final do mesmo.

Tabela 6: Dados térmicos obtidos na análise do óleo da *Calotropis procera*.

EVENTOS	T(°C)	T(°C) Max.	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
TG/DTG				
1º EVENTO	133 - 301	252	20,97	
2º EVENTO	301 - 479	411	77,43	1,6
DSC				
EVENTOS	T(°C)	T(°C) Max.		TIPO
1º EVENTO	50 - 245	170	---	ENDOTÉRMICO
2º EVENTO	245 - 460	350	---	ENDOTÉRMICO
3º EVENTO	460 - 474	466	---	EXOTÉRMICO
4º EVENTO	474 - 559	560	---	EXOTÉRMICO
5º EVENTO	559 - 798	685	---	ENDOTÉRMICO

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Os dados mostram que 98,4% do material é volatilizado restando apenas 1,6 % de massa residual.

Estes resultados indicam que no óleo existem 2 tipos de compostos que se volatilizam na faixa onde ocorre normalmente a evaporação de ácidos graxos (Gomez, 2013) e que não existem impurezas orgânicas de baixa Massa molecular e poucas impurezas inorgânicas (1,6%), ou seja, o óleo é de boa qualidade quanto a sua pureza.

5.6 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

5.6.1 Caracterização espectroscópica no FTIR

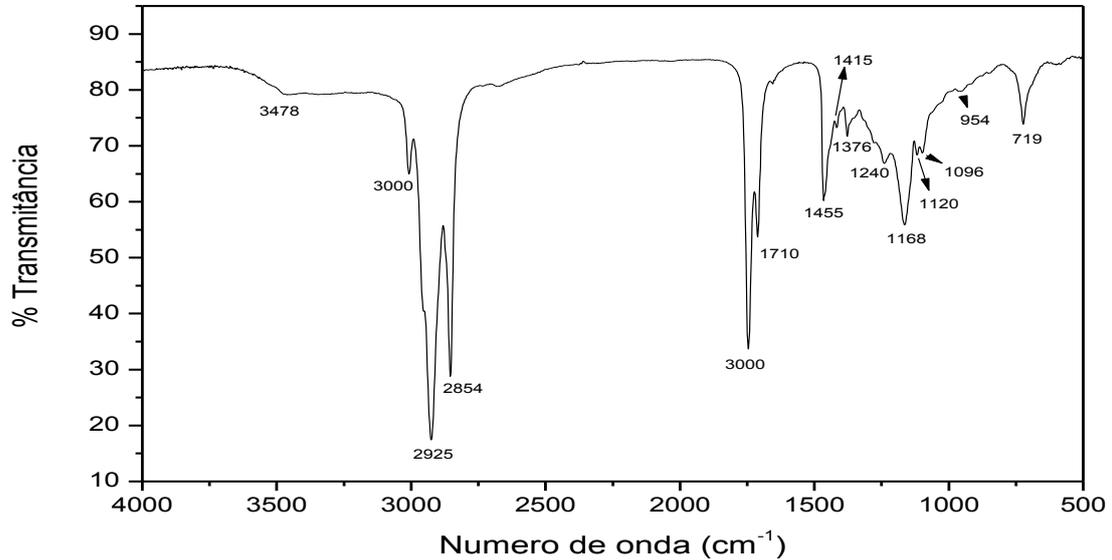
A caracterização estrutural do óleo foi feita via espectroscopia na região do infravermelho. A figura 43 mostra o espectro de FTIR obtido para o óleo de *C. procera* na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} . A região do espectro que abrange 4000 a 1200 é característica dos grupos funcionais que estão presentes na amostra.

Assim, observando os resultados percebe-se a presença de grupo O-H, grupo funcional presente em ácidos graxos na região de 3000-3700 cm^{-1} , sendo que, neste caso, se observa uma banda na região de 3478 cm^{-1} . As bandas intensas na região entre 2800-3000 cm^{-1} correspondem a deformações axiais assimétricas e simétricas da ligação C-H, que confirma o diagnóstico de alcanos, justificada pela presença da cadeia carbônica com ligações carbono hidrogênio dos óleos. O grupo carbonila (C=O) é identificado por absorção axial intensa na região de 1820 a 1660 cm^{-1} , no caso em questão, a banda intensa é observada em 1745 cm^{-1} . Já para a região que fica entre 1810 a 671 cm^{-1} aparece a banda de referência encontrada para os grupos CH_2 , no caso a banda em 1710, que também justifica a presença de ácidos insaturados; as absorções em 1455 e 1376 são características de grupos metilênicos e metílicos, respectivamente.

Uma região observada na figura 43, na qual aparecem várias bandas, é a região de “impressão digital” da molécula (1600-900 cm^{-1}). Essa região do espectro é bastante complexa, tal que cada molécula apresenta um padrão de absorção característico e único. As bandas presentes na figura são: 1376, 1240, 1168, 1120, 1096 as quais são características de ácidos graxos.

As bandas de absorções 719 e 954 características de alcenos correspondem a deformações angulares fora do plano.

Figura 43 - Espectros de FTIR no modo Transmitância do óleo da *C. procera* na região de 500-4000 cm^{-1} .



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

A tabela 07 resume as principais bandas encontradas nos espectros.

Tabela 7: Resumo das principais bandas encontradas no espectro FTIR do óleo e sua interpretação.

Região (cm^{-1})	Atribuição
719 e 954	Características de alkenos
1455 e 1376	Grupos metilênicos (-CH ₂ -) e metil (CH ₃)
1745 e 1710	Absorção axial C=O
1710 e 1455	Banda de referência para os grupos CH ₂
2925 e 2854	Deformações axiais assimétricas e simétricas da ligação C-H
3478	Presença de grupo O-H vibração de estiramento

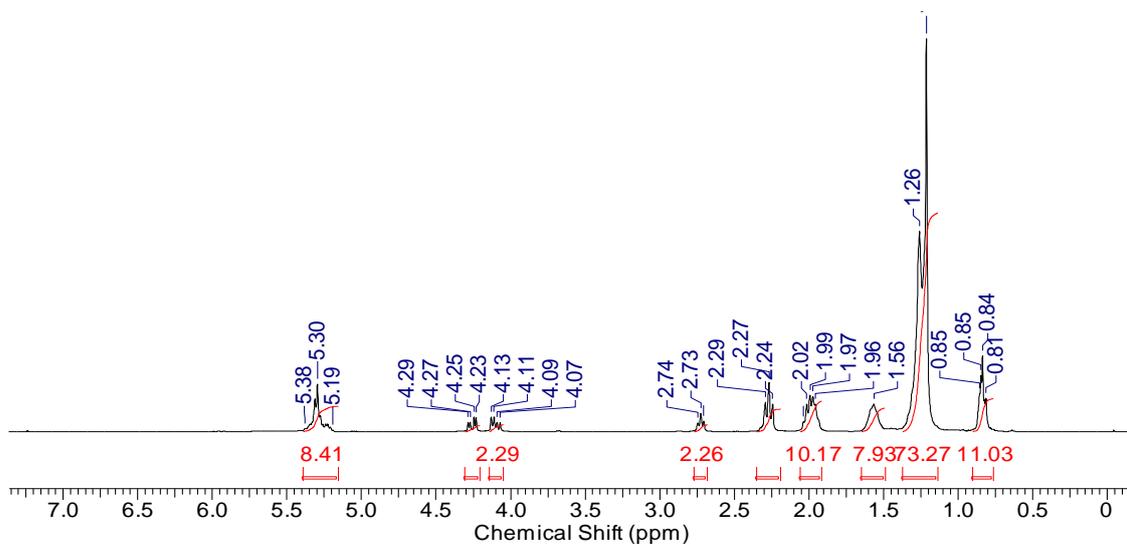
Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Assim, os resultados confirmam as principais bandas que deveriam ser encontradas no óleo, ou seja, ácidos graxos saturados e insaturados.

5.6.2 Caracterização por espectroscopia de RMN de próton

A figura 44 mostra os espectros de RMN H^1 do óleo da *Calotropis procera*. Nele percebe-se que há os duplos dupletos na região 4.07 ppm que, segundo Rosset (2011), são característicos de prótons metilênicos glicerólicos ($=CH_2$). Os sinais entre 0,5-2,4 ppm correspondem a hidrogênios metílicos (CH_3) dos grupos CH_3-CR_3 , $CH_3-C=C-$ e $CH_3-C(O)-$; de metileno (CH_2) dos grupos CH_2-CR_3 e $CH_2-C=C-$ e/ou de metino (CH) do grupo R_2CH-CR_3 . (SILVA, 2010). Hidrogênios olefínicos (alquenos) são observados em $\delta = 5,19-5,38$ ppm; os hidrogênios do glicerol (hidrogênios metilênicos) são encontrados no sinal (δ) em 4.07-4.29 ppm. Já os hidrogênios metílicos estão em $\delta = 0,81-0,85$ ppm. Os hidrogênios ligados a carbono sp^3 , sendo este carbono ligado a outro carbono com hibridização sp^2 , hidrogênio alílicos internos e externos, estão, respectivamente, nos sinais $\delta = 2,71-2,74$ ppm e $\delta = 1,96-2,02$ ppm. Os sinais dos hidrogênios carboxílicos α e β estão presentes, respectivamente, em $\delta = 2,24-2,29$ ppm e $\delta = 1,56$ ppm. Na figura 43 é perceptível uma sobreposição de picos $\delta = 1,21-1,26$ ppm que correspondem a hidrogênios metilênicos dos ácidos graxos presente no triglicerídeo.

Figura 44 - Espectros de RMN H^1 do óleo da *Calotropis procera*.



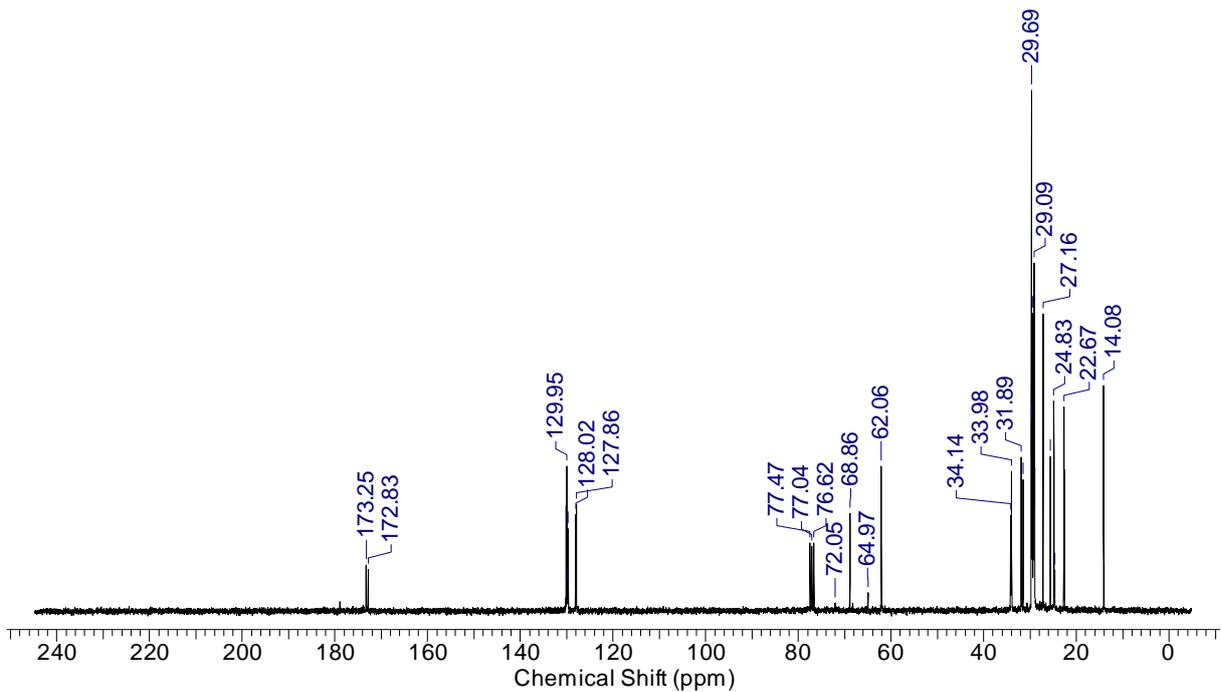
Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Estes resultados mostram a presença de todos os hidrogênios presentes em ácidos glaxos livres e em triglicerídeos.

5.6.3 Caracterização por espectroscopia de RMN de Carbono

Para o RMN de Carbono (^{13}C), figura 45, observa-se destaques dos sinais (δ) a partir de 14,08 a 34,14 ppm. Esta faixa corresponde aos compostos orgânicos saturados não eletronegativos. Um grupo de sinais aparece na faixa entre 62,06 a 77,47, neste caso, os grupos que se destacam são os compostos orgânicos eletronegativos. Outra faixa presente no RMN de ^{13}C é 127,86 a 129,95 ppm, esta região é dos carbonos insaturados (sp^2 , carbonos alquenos). Os compostos nos quais os sinais indicam os ácidos estão em 172,83 e 173,25.

Figura 45 - Espectros de RMN C^{13} do óleo da *C. procera*.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.7 SINTESE, RENDIMENTO E CONVERSÕES OBTIDOS PARA O ÓLEO.

5.7.1 Via transesterificação com iodo sublimado.

O rendimento médio obtido da síntese do biodiesel da *C. procera* via transesterificação, foi de 15 %, o que é muito abaixo dos valores encontrados na literatura para outras matérias-primas, como por exemplo, do óleo da soja, do dendê e do milho que ficam próximos dos 90% (FERRARI, 2009, VALE *et al.*, 2011; SOUSA *et al.*, 2013; IGBOKWE, 2014). Eles também são muito inferiores a outros trabalhos que usaram o iodo como catalisador cujos rendimentos são da ordem de 65 % para mamona e 75 % para pinhão manso (ARAÚJO *et al.*, 2009; VALE, *et al.*, 2011; SOUSA *et al.*, 2013)

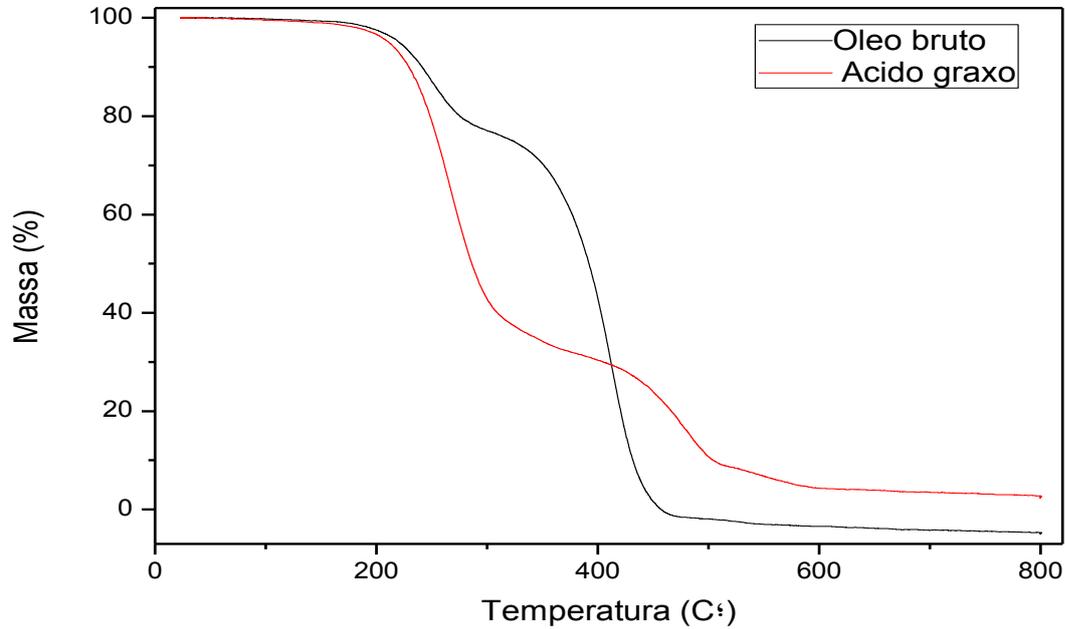
Contudo, a taxa de conversão do óleo em ésteres metílicos foi eficiente e próxima de 98 %, com pequena formação de resíduo, como é mostrado na tabela 11 referente à curva de TG da figura 48. O baixo rendimento está atrelado ao método de síntese utilizado, a transesterificação. Com este método, parte dos compostos presentes não sofre reação e é perdido na lavagem do biodiesel, mas no cálculo do rendimento ele entra, fazendo com que o rendimento diminua sensivelmente. Para verificar isso, foi feita uma hidrólise para eliminar estes compostos e em seguida a esterificação dos ácidos graxos obtidos.

5.7.2 Via hidroesterificação com H₂SO₄.

A hidrólise indicou a presença de aproximadamente 30% de material insaponificável e a esterificação ácida (H₂SO₄) dos ácidos graxos resultou num rendimento do biodiesel de cerca de 53 %. Valores mais próximos dos citados na literatura (ARAÚJO *et al.*, 2009; VALE, *et al.*, 2011; SOUSA, *et al.*, 2013) para sínteses ácidas com iodo e aceitáveis, tendo em vista que a reação não foi otimizada para a % de catalisador, temperatura, tempo de reação entre outros.

O valor mais elevado do rendimento por hidroesterificação se deve ao processo de purificação do óleo bruto (hidrólise). A figura 46 mostra as diferenças em perdas de massa entre o óleo bruto e os ácidos graxos via TG/DTG. O resultado mostra uma alteração na composição dos produtos, sendo que aumenta a quantidade que se volatiliza entre 180 e 250 °C e diminui a quantidade que se volatiliza entre 250 e 460 °C. Assim a retirada, por hidrólise, de compostos insaponificáveis, favorece ao processo de reação. Vale salientar que, possivelmente, o rendimento será maior quando as condições de tempo, catalisador etc...forem otimizados.

Figura 46 - TG/DTG do óleo bruto e do óleo purificado (ácido graxo).

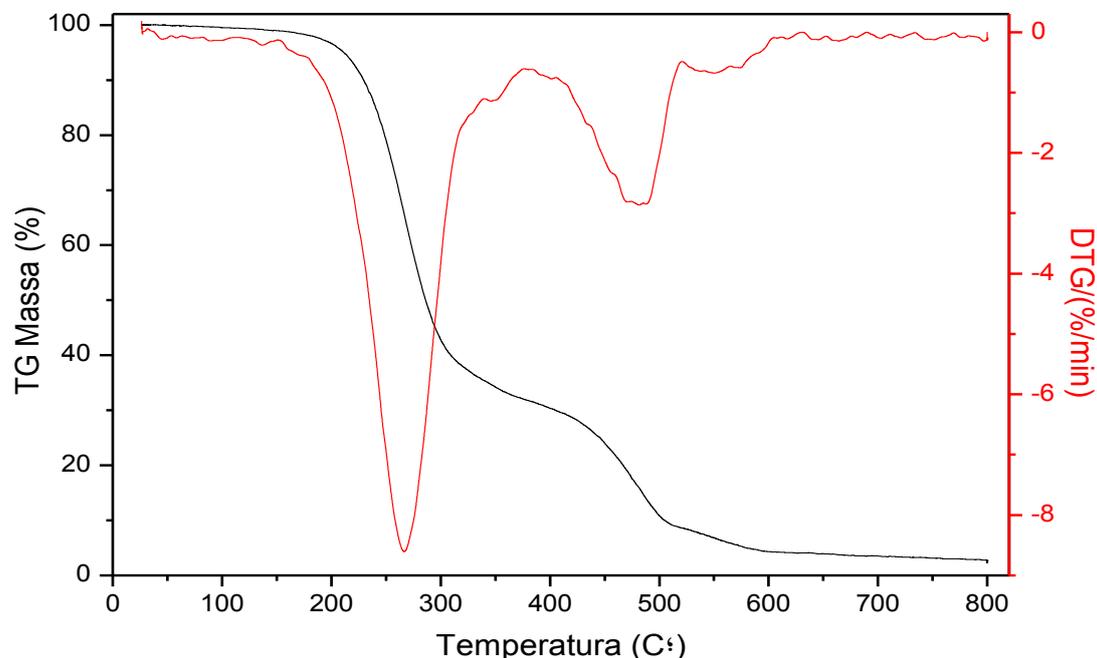


Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.7.2.1 Caracterização térmica dos ácidos graxos extraídos da *C. procera*.

O comportamento da TG/DTG dos ácidos tem três eventos térmicos (figura 47), correspondente às perdas de massa com aumento da temperatura do biodiesel. Os resultados mostram a presença de materiais com faixas características de volatilização que estão distribuídos, resumidamente, na tabela 8.

Figura 47 - Curvas térmicas mostrando o comportamento típico para os ácidos graxos extraídos da *Calotropis procera*.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

O primeiro evento vai de 152 a 380 °C com temperatura máxima em 267, com perda de massa de aproximadamente 68 %; o segundo evento ocorre na faixa entre 380 – 522 °C com temperatura máxima de 479 e perda de massa máxima de cerca de 23 %. O terceiro evento ocorre na faixa de 522 - 604 °C, com temperatura máxima em 553 °C e 4,2 % de perda de massa. Observando as curvas dos eventos podem-se fazer algumas inferências. A curva indica que quase todo o material foi volatilizado nos três eventos, não existindo quantidades significativas de impurezas inorgânicas ou restos de solventes. Portanto, os resíduos inorgânicos ou orgânicos encontrados, após a finalização do experimento (da ordem de 4,4 %) devem ser substâncias inorgânicas ou resultados de dimerização, polimerização ou entrecruzamento formando compostos de maior massa molecular. A tabela 8 mostra, de forma resumida, os valores aqui citados.

Tabela 8: Temperaturas iniciais e finais, picos dos eventos térmicos, percentual perdido de massa e resíduo ao final do experimento para os ácidos graxos do óleo da *C. procera*.

EVENTOS	T(°C)	T(°C) Max.	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
1° EVENTO	152 – 380	267	68,3	
2° EVENTO	382 - 522	479	23,1	4,4
3° EVENTO	522 - 604	553	4,2	

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

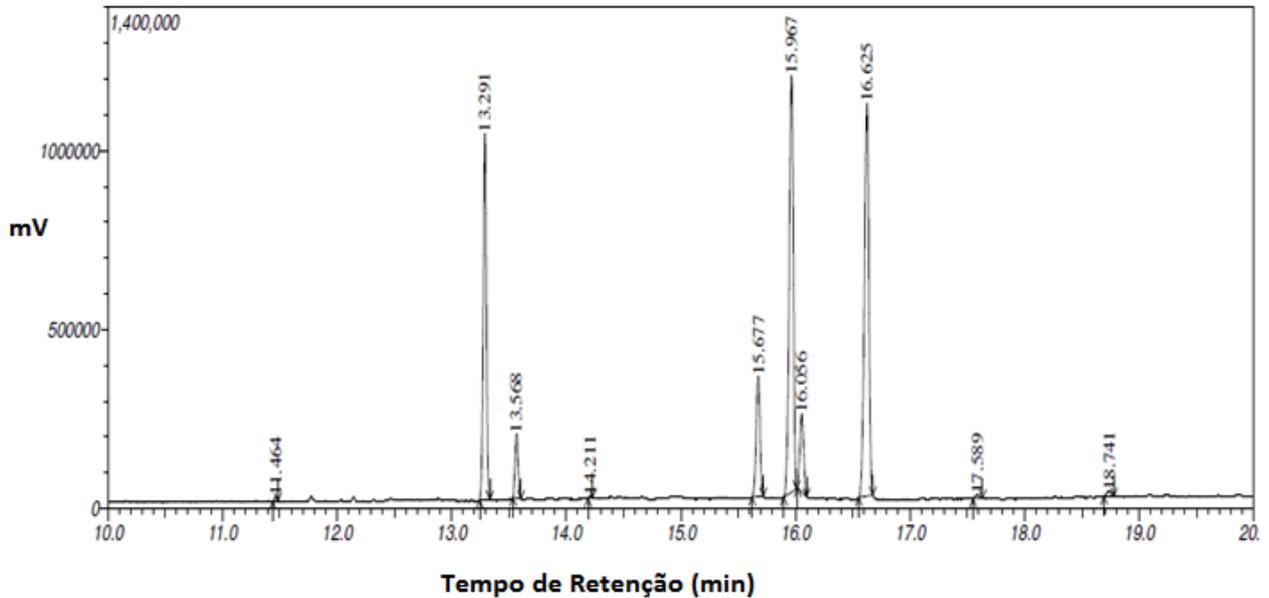
5.8.1 Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CGMS) do biodiesel do óleo da *C. procera*

5.8.1.1 Transesterificado com iodo.

O perfil cromatográfico do biodiesel da *C. procera* mostra os vários ésteres advindos dos seus respectivos ácidos, entre estes ácidos estão dois que se destacam dos outros pela maior quantidade, cerca de 70%, são eles: o ácido oleico e linoleico como mostram a figura 48 e a tabela 9.

Todo o composto consiste, basicamente, dos ésteres metílicos miristato de metila cuja área corresponde a 0,18%; metil hexadecanoico (éster metílico do ácido palmítico) com área correspondente a 20,07%; éster do ácido palmitoleico (ácido 9-hexadecenóico) com área 3,52%; éster do ácido esteárico (octadecanóico) cuja a área corresponde a 8,32%. Em maior quantidade aparecem o metil éster do ácido oleico (ácido 9-octadecenóico) com dois picos, um com área 30,85% e o outro com área de 5,15% (isômeros cis e trans) e o éster do ácido linoleico (ácido (z,z) 9,12-octadecadienóico) com uma área de 31,19%. Os demais ésteres têm suas áreas e tempos de retenções muito baixos e são desprezíveis em termos de quantidade.

Este resultado comprova que a conversão do material graxo foi completa (100 % de ésteres obtidos), sendo que os mesmos apresentam a composição indicada na literatura (Barbosa *et al.*, 2010).

Figura 48 - Cromatograma dos ésteres obtidos via transesterificação do óleo da *C. procera*.

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Tabela 9: Identificação e quantificação por cromatografia gasosa dos ésteres presentes no biodiesel.

PROPRIEDADES	BIODIESEL	
Ésteres metílicos (% m/m)	<i>Calotropis procera</i>	
	Tempo de Retenção (min)	Área (%)
Palmítico (C16:0)	13.291	20,07
Palmitoléico (C 16:1)	13.568	3,52
Estearíco (C18:0)	15.677	8,63 e 0,63
Oleico (C18:1)	15.967 e 16.056	30,85 e 5,15
Linoleico (18:2)	16.625	31,19
Total		100
<i>Total de Saturados</i>		29,3
<i>Total de Insaturados</i>		70,7
Total de Ésteres		100

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.8.2 - Caracterização físico-química

A tabela 10 mostra os valores obtidos para as análises físico-químicas realizadas no biodiesel e para facilitar o entendimento da discussão, repete os resultados encontrados para o óleo (Tabela 5). Pode-se verificar que o índice de acidez do biodiesel apresentou valores bem menores (3,19 mg KOH/g) do que aquele encontrado na matéria prima (5,540 mg KOH/g) indicando a ocorrência da reação, o que também é confirmado pela diminuição da densidade. Entretanto, apesar da diminuição do valor, o mesmo se encontra acima das normas vigentes, recomendados pela a ANP, que considera valores de até 0,5 mg KOH/g. Valores muito elevados deste parâmetro favorecem a corrosão de componentes metálicos presentes no motor. (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Tabela 10: Resultados das propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel de *C.procera*.

Análises	Resultados	
	Óleo	Biodiesel
Índice de acidez (mg KOH/g)	5,54	3,19
Índice de Ácidos Graxos Livres (mg KOH/g)	108,57	58,17
Índice de saponificação (mg KOH/g)	196,80	211,40
Índice de Peróxido (mEv/kg)	9,37	220,62
Índice de iodo (g/100g)	43,01	24,94
Densidade (g/dm ³)	0,91	0,89
Água e sedimentos (%)	0,00	0,00
Viscosidade (cSt)	36,583	----

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Desse modo, se observa que, quanto maior a quantidade de ácidos graxos livres no biodiesel, maior é a acidez do combustível (vide tabela 10). Nesta tabela o índice de ácidos graxos livres diminui em comparação com o índice do óleo. Na literatura registra-se que índices de ácido graxo elevados em biodiesel são indesejáveis, pois o aumento de ácido graxo indica degradação do biodiesel. Para o índice de saponificação foi observado valores acima dos índices de saponificação da soja, canola e milho, mas próximos dos valores do óleo, sendo que este aumento do índice de saponificação indica que as cadeias carbônicas dos

ácidos graxos foram quebradas, o que está em desacordo com a diminuição do índice de ácido graxo livre verificado (PEREIRA, 2007). Devemos destacar que essa diminuição pode ser resultado da eliminação da contribuição de impurezas orgânicas presentes no óleo que não reagiram, fato que explicaria o baixíssimo rendimento observado. O índice de peróxido indica o progresso de reações de oxidação da amostra e como o valor encontrado para o biodiesel foi muito alto, revela a presença de produtos de oxidação no composto, os quais favorecem a elevação da acidez e a formação de gomas (DANTAS, 2010). Este resultado é confirmado pelo índice de iodo que diminui pela metade em comparação com o determinado no óleo, confirmando que está havendo quebra de cadeias e que estas quebras ocorrem nas ligações duplas, ponto mais fraco e propício a quebra dos compostos, formando um maior número de compostos ácidos que aumentam a acidez e o índice de ácidos graxos deste biodiesel, quando comparado a outros biodieseis de oleaginosas. Não foi possível medir a viscosidade em função da pequena quantidade de biodiesel disponível e o teor de água e sedimentos foi zero indicando que o material foi purificado com precisão e cuidado.

5.8.3 Caracterizações térmicas do biodiesel

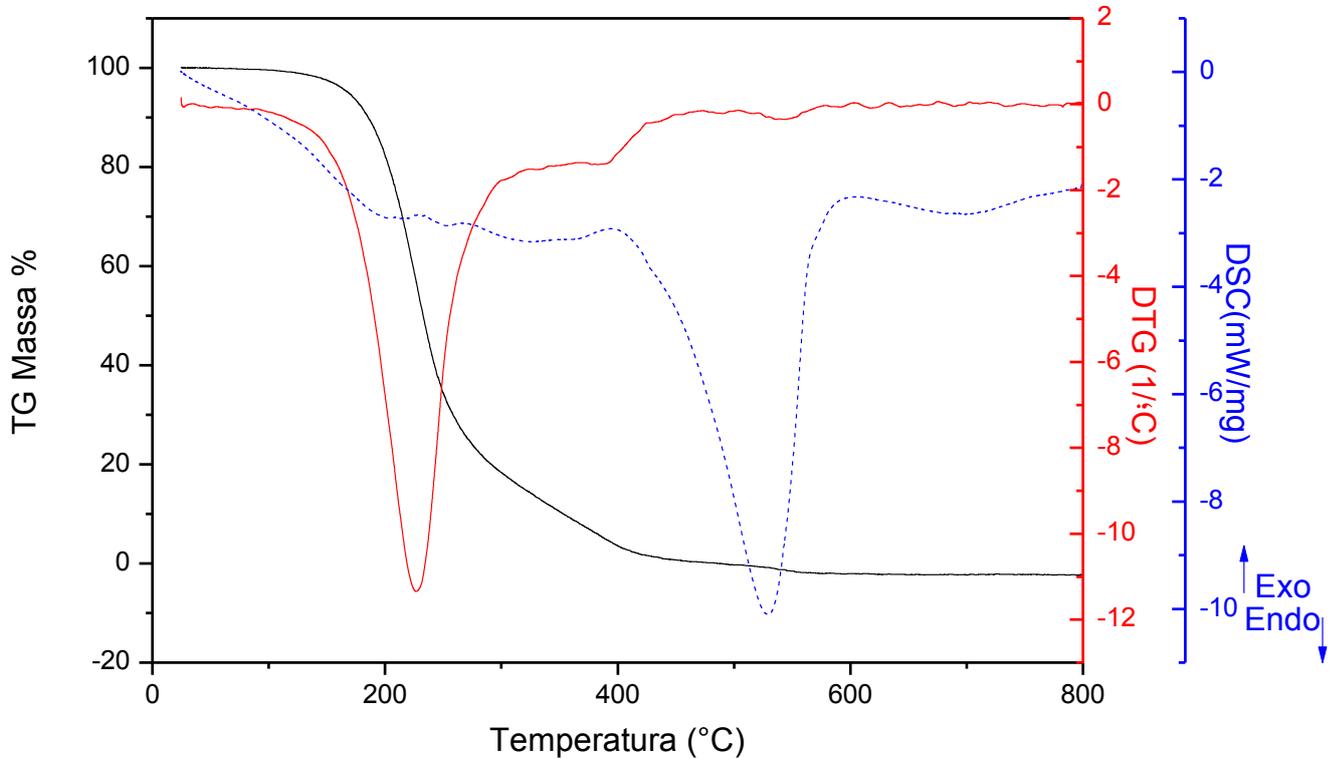
5.8.3.1 Caracterização térmica do biodiesel transesterificado com iodo

As curvas térmicas do material são mostradas na figura 49. As curvas de TG/DTG mostram três perdas de massa (eventos térmicos) com características e formas diferentes das encontradas na curva do óleo. O primeiro evento, inicia-se na temperatura de 93 °C e finaliza em 324 °C, com ponto de inflexão em 226 °C e corresponde a uma acentuada perda de massa (aproximadamente 86 %) da amostra total.

O segundo evento, com curva iniciando na temperatura de aproximadamente 324 °C e finalizando na temperatura de aproximadamente 465 °C, com temperatura máxima de perda em 390 °C (ponto de inflexão) é bem menor que o primeiro e corresponde a uma perda de massa de cerca de mais ou menos 10 %.

O terceiro é ainda menor e inicia em aproximadamente 510 °C e termina em aproximadamente 600 °C, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 5 %. De acordo com a TG não há resíduo, significando que todo o material está sendo volatilizado. (ver tabela 11).

Figura 49 - Curvas térmicas do biodiesel transesterificado.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

A curva DSC mostra que os dois eventos iniciais ocorrem com consumo de energia (endotérmica), o que também deve ocorrer com o terceiro evento, o que não é visto porque este fenômeno é encoberto pela degradação dos materiais que ocorrem com uma forte absorção de energia, mas sem perda de massa na região de 410 a 600 °C. Por último, vê-se um pico endotérmico largo entre 600 °C e 800 °C com máximo em 700 °C, que, provavelmente, se deve a degradação de compostos maiores formados por reação em fase gasosa durante o experimento, fato deduzido pela ausência de perda de massa desse evento e de resíduos finais no cadinho.

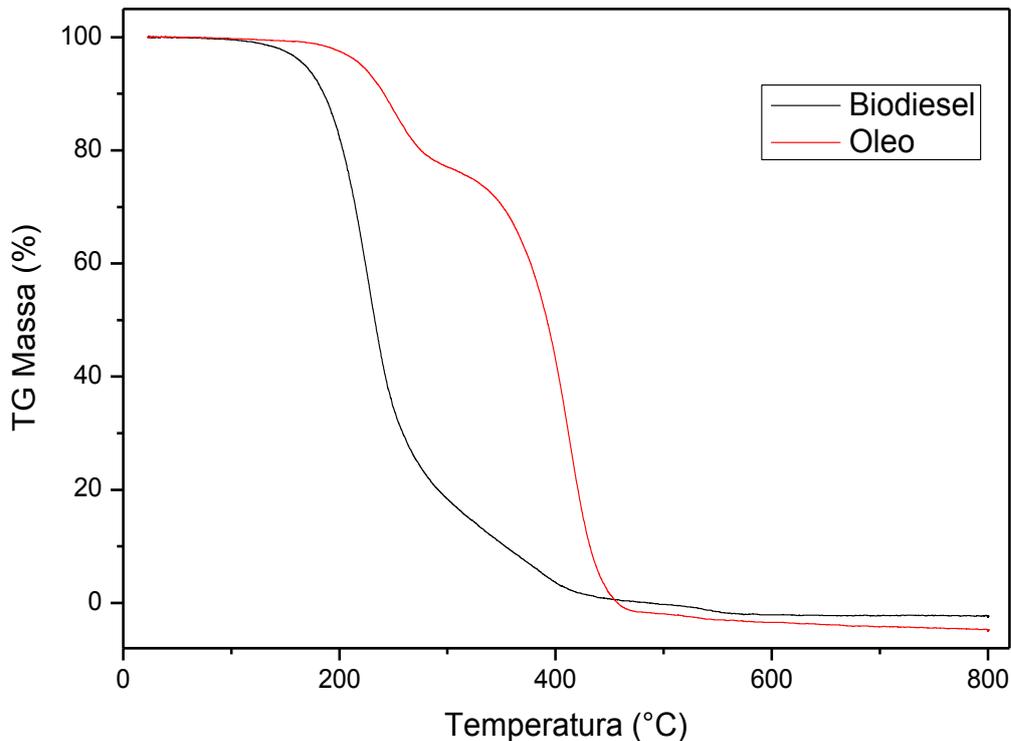
Tabela 11: Temperaturas iniciais e finais dos picos dos eventos, percentual perdido de massa e resíduo ao final do experimento para o biodiesel do óleo da *C. prócer* transesterificado com iodo.

EVENTOS	T(°C)	T(°C) Max.	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RESIDUAL (%)
1° EVENTO	93 - 324	226	85,75	
2° EVENTO	325 - 465	390	10,0	0
3° EVENTO	517- 571	541	4,25	

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Estes resultados confirmam os de CGMS e indicam que a reação de transesterificação ocorreu, o que é indicado pela diminuição da temperatura de perda de massa da curva do biodiesel em relação a temperatura de perda de massa do pico principal do óleo, como mostra a figura 50 (BORSATO *et al.*, 2010).

Figura 50 - Curva termogravimétrica do óleo e do biodiesel.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Cabe destacar que a faixa de volatilização encontrada para o biodiesel corresponde bem à faixa de volatilização encontrada para biodieseis de oleaginosas bem estudadas (REDA *et al.*, 2010; MARINHO, 2012). Observe que a perda de massa deste evento para o biodiesel corresponde a aproximadamente 86 % da perda de massa total da amostra.

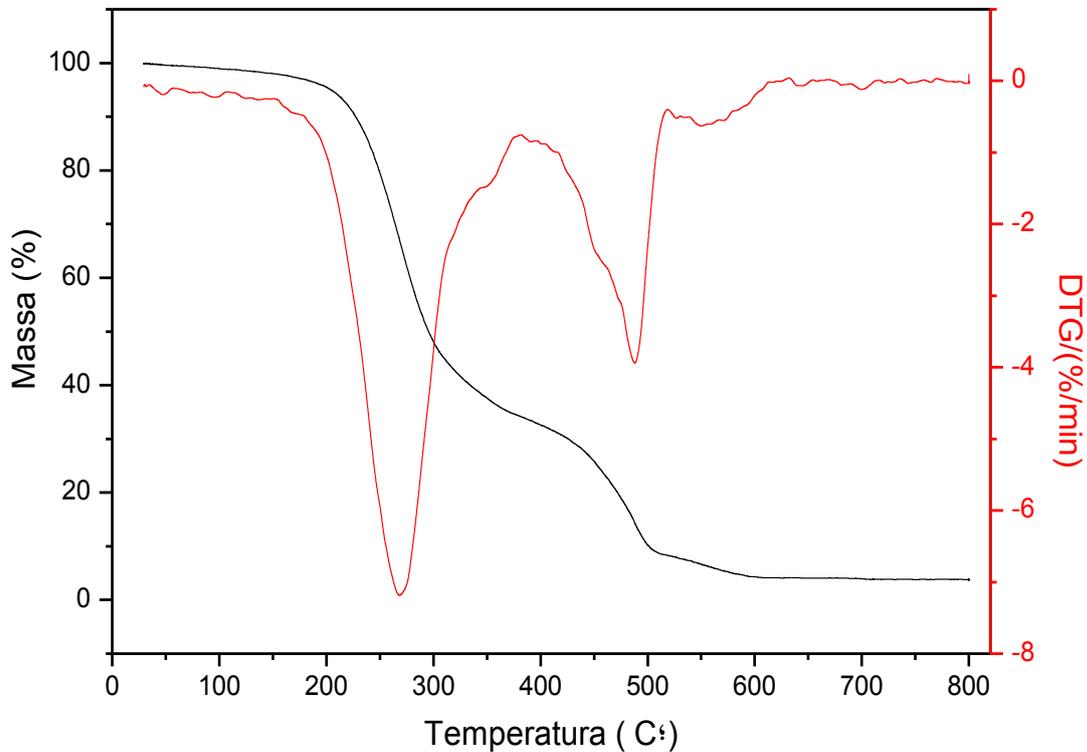
A perda de massa dos outros picos não é indicada normalmente como sendo atribuída a volatilização de ésteres (biodiesel) comuns, mas alguns trabalhos mostram que ésteres de cadeias moleculares maiores e ou estruturas diferentes podem volatilizar nestas temperaturas (LÔBO *et al.*, 2009). Os resultados de CGMS mostram unicamente a presença de ésteres no material e nos levam a concluir que os 14 % que se volatilizam nas temperaturas superiores também são biodiesel, provavelmente, de cadeia mais longas e difíceis de volatilizar. Estes fatos indicariam uma conversão de aproximadamente 100 % do material o que estaria em desacordo com os dados determinados por RMN de próton que indicou uma conversão de 67% de acordo com Andrade, 2011. Cálculos usando métodos mais atuais, no entanto, resultaram em conversões de 81% (vide item 5.8.5). Resultado mais próximo e coerente com o encontrado por TG e CG/MS (GARCIA, 2006).

5.8.3.2 Caracterização térmica do biodiesel hidroesterificado com H₂SO₄

Para a síntese do biodiesel, a partir da hidroesterificação com ácido sulfúrico, obteve-se maior rendimento do que o obtido com o processo anterior, a transesterificação com iodo sublimado. O valor encontrado para o rendimento, utilizando a técnica da hidroesterificação, com 1h de reação, foi de 52,22%. Valor bem próximo do rendimento de outros óleos já citados no tópico 5.7.1. Presume-se que, o valor do rendimento obtido pelo processo da hidroesterificação foi relativamente maior em virtude de ter sido realizada a separação dos constituintes pouco pertinentes (os insaponificáveis - esteróis, alcoóis, pigmentos e hidrocarbonetos) do óleo para a síntese do biodiesel. Sendo que estes compostos eram os responsáveis pelo baixo rendimento da reação.

A curva TG/DTG do biodiesel da *C. procera* pode ser visualizada na figura 51 que mostra a existência predominante de três eventos térmicos correspondentes às perdas de massa que ocorrem com a elevação da temperatura do composto.

Figura 51 - Curvas térmicas mostrando o comportamento típico do biodiesel dos ácidos graxos presentes do óleo da *Calotropis procera*.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Na tabela 12 encontram-se os dados térmicos dos três eventos. A curva indica que todo o material é volatilizado nos três eventos, não existindo impurezas orgânicas (restos de solventes) ou água no mesmo, restando apenas, uma pequena quantidade de resíduo após o experimento, o qual pode ser impurezas inorgânicas e/ou compostos de altas massas moleculares vindo de reações que aumentem ou causem entrecruzamento de cadeias de modo a impedir a volatilização dos mesmos durante o experimento.

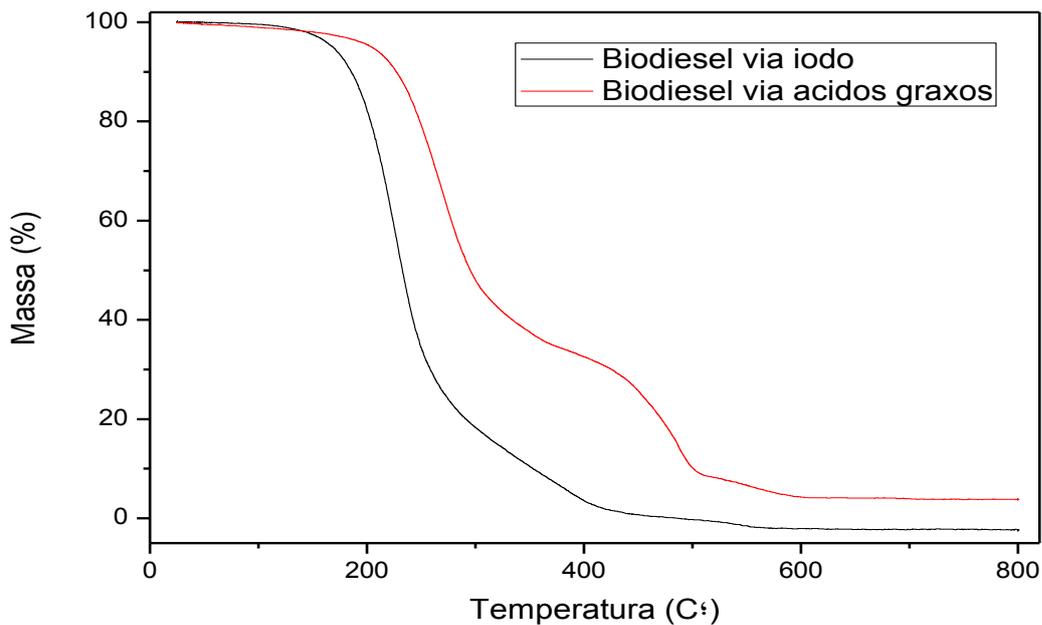
Tabela 12: Temperaturas inicial, final e do pico dos eventos, percentual perdido de massa e resíduo ao final do experimento para o biodiesel hidroesterificado do óleo da *C. procera*.

EVENTOS	T(°C)	T(°C) Max.	PERDA DE MASSA (%)	MASSA RES. (%)
1º EVENTO	156 - 377	269	63,45	
2º EVENTO	383 - 519	487	25,8	4,0
3º EVENTO	522 - 615	553	6,75	

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

A figura 52 confirma a presença de diferentes proporções dos compostos presentes no biodiesel transesterificado (via iodo) e no biodiesel esterificado (via ácidos graxos). Estes compostos, com diferentes proporções e estruturas químicas, favorecem diferentes taxas de reação na síntese de biodiesel. Há perda de massa mais intensa de compostos de menor massa molecular no biodiesel transesterificado e de compostos de maior massa molecular no biodiesel hidroesterificado.

Figura 52 - Curvas térmicas dos biodieseis do óleo da *C. procera* obtidos por transesterificação e por hidroesterificação.

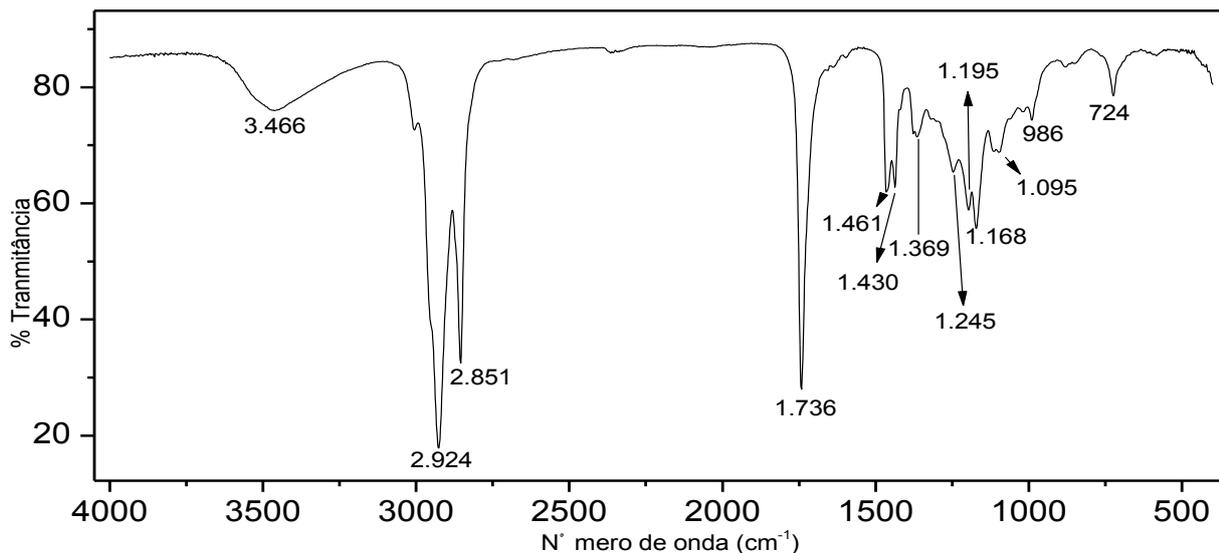


Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

5.8.4 Caracterização do biodiesel transesterificado com iodo por FTIR.

O espectro de FTIR do biodiesel obtido é mostrado na figura 53. Observa-se, que na região 3.466 cm^{-1} existe a banda correspondente a estiramentos -OH atribuídos, principalmente, a presença de água, embora seja um grupo presente em compostos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Observe que se comparado com o espectro do óleo a intensidade dessa banda é bem maior, o que ocorre em função da característica higroscópica do biodiesel que absorve água do ar.

Figura 53 - Espectros de FTIR do biodiesel transesterificado no modo transmitância na região de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Conforme se pode destacar, existem diversas bandas que indicam a presença dos ésteres metílicos (biodiesel). Estas bandas são as em 2924 e 2851 cm^{-1} correspondente a presença de radicais alquil (C-H); a banda na região entre 1736 cm^{-1} , bastante intensa, referente à ligação C=O, características de compostos como os ésteres, reforçada pela banda de estiramento do C-O que aparecem na região entre $1300\text{-}1000$. A presença da banda em 1461 cm^{-1} e o conjunto das bandas na região de 1168 , 1195 e 1245 cm^{-1} , sendo a primeira em maior intensidade é típico da presença de ésteres e um forte indicativo da sua formação, a

tabela 13 resume as principais bandas do FTIR do biodiesel (SILVERSTIEN *et al.*, 2007; OLIVEIRA, R. 2012).

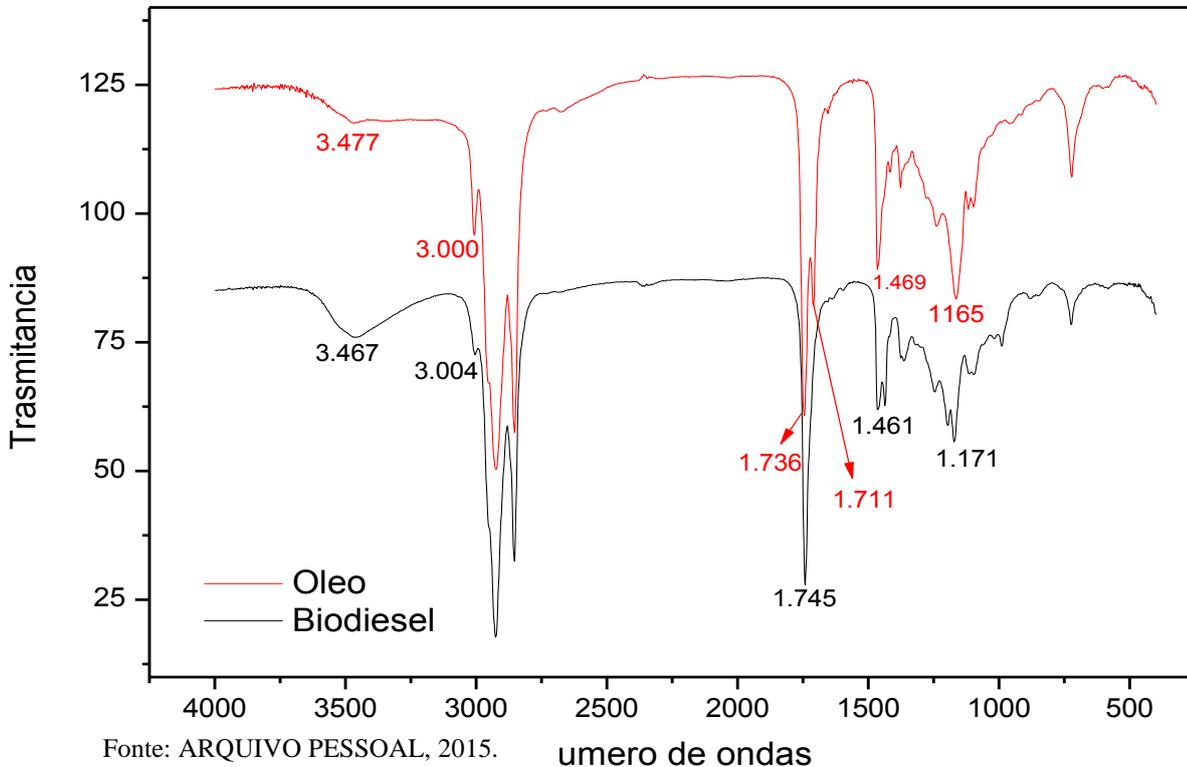
A figura 54 apresenta, para efeito de comparação, os espectros de infravermelhos do óleo e do biodiesel transesterificado sobrepostos ficando bem claro a presença dessa banda no biodiesel e sua ausência no óleo. Também se observa que o espectro do biodiesel tem as suas bandas deslocadas para valores menores de comprimento. Deve-se destacar que é possível perceber que a banda em 1711 cm^{-1} existente no espectro do óleo (confirmação da presença de ácidos graxos), não aparece no biodiesel, e que a banda em 1711 cm^{-1} e a absorção larga entre 3500 e 3000 cm^{-1} reforçam a presença do grupo carbonílico. (ALISKE, 2010; FIGUEIREDO, 2011).

Tabela 13: Principais bandas de FTIR do biodiesel transesterificado e suas interpretações.

Região (cm^{-1})	Atribuição
1095, 1168, 1195 e 1245	Vibração de estiramento da ligação –C–O
1461	Deformação angular C-H
1736	Absorção intensa referente à da ligação C=O
2924 e 2851	Presença de radicais alquil C-H
3466	Absorção larga, grupo carbonílico

Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Figura 54 - Espectros da transmitância FTIR do óleo (vermelho) e do biodiesel (preto) sobrepostos na região de 500-4000 cm^{-1} .



Vale salientar que a presença da banda em 1461 cm^{-1} somente no espectro do biodiesel e o aparecimento conjunto das bandas na região de 1171 , 1195 e 1245 cm^{-1} , sendo a primeira em maior intensidade é típico da presença de ésteres e um forte indicativo da sua formação (SILVERSTIEN *et al.*, 2007; OLIVEIRA, R. 2012).

5.8.5 Caracterização do biodiesel transesterificado por espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

Para o biodiesel do óleo transesterificado, figura 55 e 56, podem-se perceber os picos 5,30, 2,26 e 2,0 como sendo os hidrogênios próximos das ligações duplas. O sinal na região de $\delta = 3,62 \text{ ppm}$, corresponde ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$) localizado próximo ao carbono da carbonila. O pico de maior deslocamento químico ($\delta = 7,21 \text{ ppm}$) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos ($-\text{CH}_2-$) e o sinal $\delta = 0,84$ corresponde ao grupo CH_3 . A presença do pico na região de 3,62, o qual não aparece no espectro do óleo, é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu a transesterificação. Cálculos usando a equação 13 desenvolvida por Gelbard (1995), (ANDRADE, 2011) com os valores das áreas integradas dos espectros foram usados para obter a conversão.

Vale salientar que há incerteza, para mais ou para menos, no valor desta conversão, haja vista as áreas destes hidrogênios serem obtidas pela integração dos picos nos espectros de ressonância de próton na região de conversão e, também, pelo fato do rendimento dessa reação ter sido muito baixo, o que resulta na presença de di e mono glicerídeos não reagidos que diminuem a conversão.

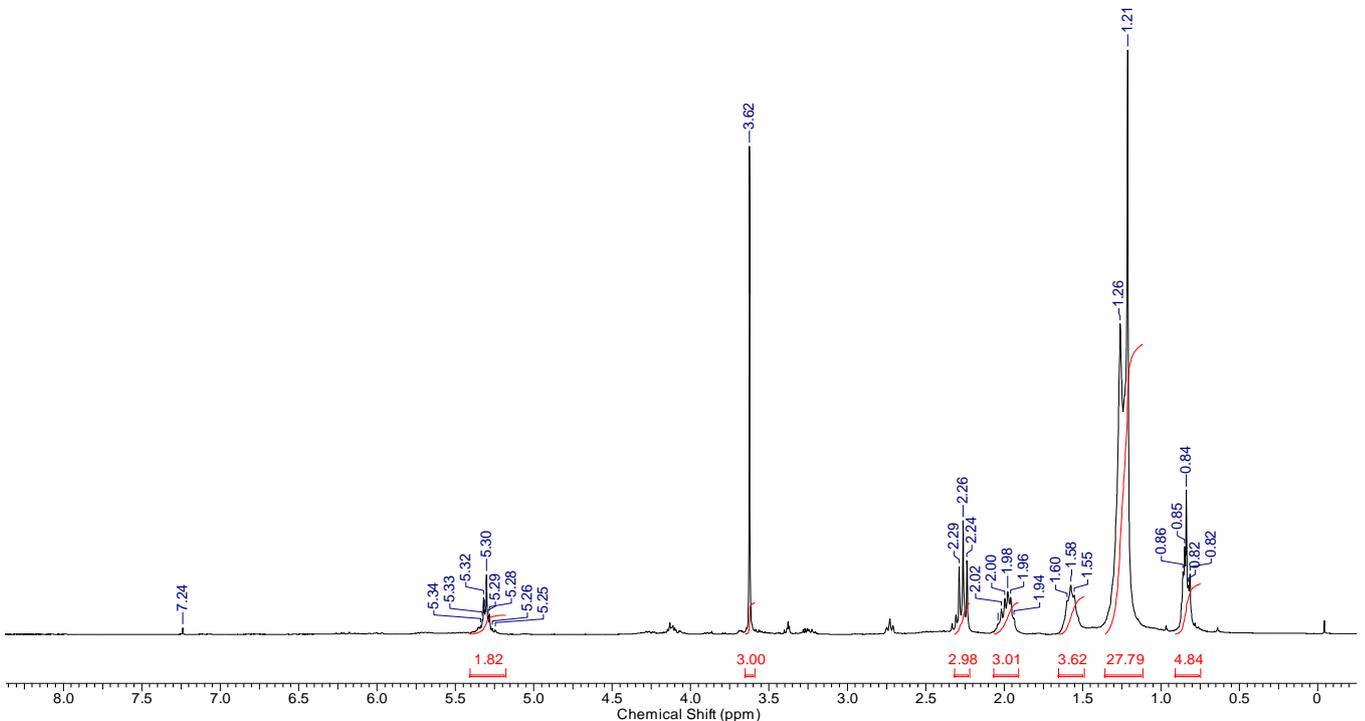
$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \text{ AMet} / 3 \text{ ACH}_2) \quad (\text{equação 13})$$

Onde: O CH₂ corresponde à área integrada dos hidrogênios glicéricos característicos do óleo que serão convertidos em hidrogênios metílicos (Me).

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 67 % como mostrado na equação 14 a partir de dados da figura 55

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3 / 3 \times 2,98) = 67 \% \quad (\text{equação 14})$$

Figura 55 - Espectros de RMN H¹ do biodiesel do óleo da *C. procera* transesterificado.



Estudos (GARCIA, 2006) mostram que na quantificação da metanólise de óleos vegetais a melhor fórmula a ser usada é:

$$\% \text{ EM} = [(\text{As}) / \text{Add+em}] \times 100 \quad (\text{equação 15})$$

onde:

As = Área do singlete ($\text{CH}_3\text{OCO-}$)

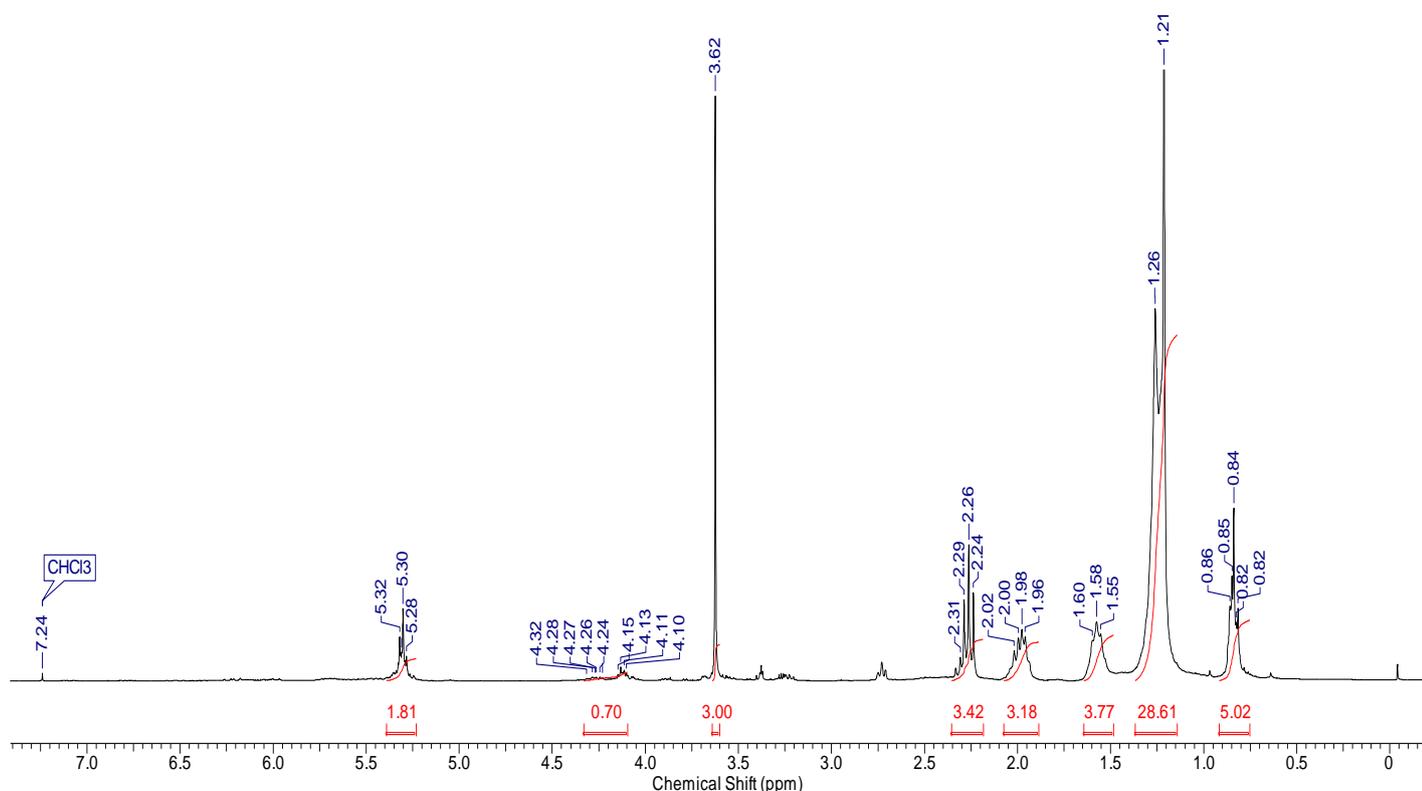
Add+em = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,10 ppm mais a área do singlete (As).

% EM = Porcentagem de ésteres metílicos de óleos vegetais.

Os cálculos usando esta fórmula e os dados da figura 56 resultaram em conversões de 81,9 %, valor que é mais próximo dos encontrados pelos outros métodos usados como mostrado na equação 16, sendo a diferença atribuída a síntese incompleta da amostra analisada devido ao baixo rendimento.

$$\% \text{ EM} = [3 / 0.7 + 3] \times 100 = 81,9 \% \quad (\text{equação 16})$$

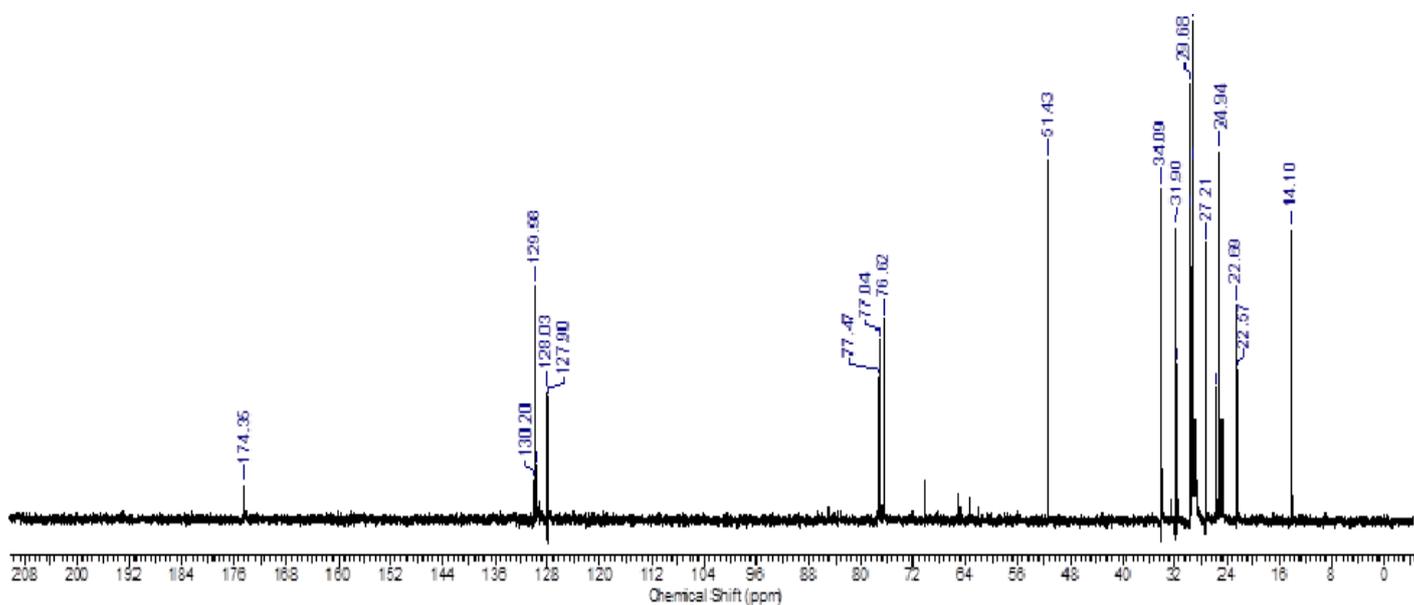
Figura 56 - Espectros de RMN H^1 do biodiesel do óleo da *C. procera* transesterificado – conversão de 81,9%.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

Também se pode confirmar a presença da transesterificação do óleo por iodo sublimado usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 57 é possível identificar os diversos compostos através dos sinais. Por exemplo, o sinal em $\delta = 174.35$ corresponde aos compostos $O-C=O$; os sinais $\delta = 130.20, 127.90, 128.03, 129.98$ correspondem aos compostos insaturados ($C=C$), já os sinais $77.47, 77.04, 76.62$ estão relacionados a grupos $C-O$. O sinal confirmador da transesterificação do óleo está em $\delta = 51.43$ ($O-CH_3$) e não aparece no espectro do óleo bruto mostrado na figura 45.

Figura 57 - Espectros de RMN C^{13} do biodiesel do óleo da *C. procer* transesterificado.



Fonte: ARQUIVO PESSOAL, 2015.

6 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que:

- ✓ os tamanhos e a maturidade dos frutos não mudam nem influenciam significativamente na quantidade das sementes por fruto;
- ✓ a secagem das sementes em estufa na temperatura de 70 °C é mais eficiente que a secagem no ambiente, sendo que o tempo máximo de 10 h é o ideal para secar as amostras;
- ✓ Pode-se extrair aproximadamente 22 % de óleo das sementes, valor significativo e atraente para a produção de biodiesel, que hoje trabalha com óleo de soja que é menos produtivo, além de ter restrições ecológicas e alimentícias;
- ✓ o óleo da *C. procera* tem a maioria das propriedades físico-químicas pertinentes para a síntese do biodiesel, desde que se adote a catalise ácida para fazer a reação de transesterificação, a qual minimiza os efeitos da alta viscosidade e acidez do óleo;
- ✓ a síntese ácida usando iodo como catalisador foi eficiente na transesterificação do óleo, mas o rendimento obtido foi baixo (14%) indicando que é necessário otimizar a mesma ou fazer a síntese usando outros catalisadores heterogêneos;
- ✓ este rendimento foi significativamente aumentado fazendo hidroesterificação, sendo que na síntese feita, pode-se aumentar este rendimento para aproximadamente 53 %, devendo-se ressaltar que esta não foi realizada das condições mais apropriadas para conseguir o rendimento máximo, podendo ser otimizada neste sentido;
- ✓ a cromatografia gasosa indica a presença dos ésteres metílicos advindos dos ácidos presentes na matéria prima, indicando conversão de 100% em ésteres metílicos.
- ✓ a análise térmica indicou que o óleo tem diferentes compostos orgânicos e que a transesterificação produz biodiesel com conversão próximo de 100 %, sendo que este é puro, mas apresenta ésteres com diferentes massas molares e ou estruturas químicas;

- ✓ os espectros de FTIR, confirmaram a transesterificação, sendo vistos bandas características do óleo que desapareceram no espectro do biodiesel e bandas características dos ésteres ausentes nos espectros do óleo que apareceram no espectro do biodiesel;
- ✓ a ressonância magnética nuclear de próton, também, confirmou a transesterificação mostrando o sinal típico na região de $\delta = 3,62$ ppm, correspondente ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$), localizado próximo ao carbono da carbonila, e indicou conversão de 81,9 % de biosiesel;
- ✓ a ressonância magnética nuclear de Carbono, também, confirma a transesterificação mostrando o sinal típico na região de $\delta = 51,6$ ppm, correspondente ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$);

Assim o trabalho mostrou que é possível a síntese de biodiesel com o óleo da *C. procera* e que é imprescindível que se aprofundem as pesquisas sobre o uso dessa matéria-prima, já que, estas poderão abrir possibilidades promissoras (econômica, social e ambiental) e gerar trabalho/renda para regiões carentes de recursos como é o Nordeste brasileiro, região na qual a planta se desenvolve bem.

TRABALHOS PRODUZIDOS E APRESENTADOS OU SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO DURANTE O TEMPO DE MESTRADO.

- ✓ **Estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel usando óleo da *C. procera* coletada em Mossoró-RN** - 7º Congresso de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás realizada em Aracaju- SE nos ano de 2013. SOUSA, L. V. S.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.
- ✓ **Estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel usando óleo da *C. procera* coletada em Mossoró-RN.** 2º Encontro regional de química, ciência, tecnologia e sociedade. Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN, 2013. SOUSA, L. V.; BARROS, H. S.; VALE, H. C.; MELO, J. A.; SOUZA, L. D.;
- ✓ **Estudo da viabilidade técnica da síntese de biodiesel do óleo da *C. procera* coletada em Mossoró-RN.** 3º Encontro regional de química, ciência, tecnologia e sociedade. Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN, 2013. SOUSA, L. V.; BARROS, H. S.; SOUZA, L. D.;
- ✓ **Estudo da viabilidade técnica do uso óleo da *C. Procera* para síntese de biodiesel.** Submetido a Revista Orbital, 2015 e aceito para publicação com pequenas correções. SOUSA, L. V.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. P. B.; SANTOS, A. G. D.; BEATRIZ, A.

TRABALHOS FUTUROS SOBRE O TEMA

- 1- Estudar a transesterificação do óleo extraído das sementes verdes;
- 2- Fazer a otimização das condições de síntese usando o iodo como catalisador;
- 3- Usar catalisadores heterogêneos ácidos para fazer a síntese;
- 4- Fazer a síntese usando microndas;
- 5- Fazer a síntese usando ultrassom;
- 6- Estudar o comportamento de oxidação do biodiesel.

7 REFERÊNCIAS

- ABBAS, B.; TAVEB, E.; SULLEIMAN, Y. R. *Calotropis procera*: feed potential for arid zone. **Vet. Rec.** v.6, n.131, p. 132. 1992.
- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C., SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal Molecular Catalysis a: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.
- ALISKE, M. A. **Medidade de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. Dissertação (Engenharia e ciência dos materiais) Universidade Federal do Paraná, 2010.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Segunda edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A. 1978.
- ALMEIDA, A. A. F. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicos espectroscópicos**. João Pessoa, 2007, 62 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. **FUEL**. v.90, p. 2630-2638. Abril, 2011.
- AMARAL, D. F. **Desmistificando o programa nacional de produção e uso de biodiesel: a visão da indústria brasileira de óleos vegetais**. São Paulo, 2009.
- ANDRADE, D. F. **Caracterização de biodiesel através da separação dos constituintes por cromatografia Líquida**. 2011. 144 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro.
- ANDRADE, M. V. M. **Aspectos fenológico, produtivo e qualitativo da flor de seda (*Calotropis procera*) em função da densidade e do sistema de plantio**. Areia, 2005, 78 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Federal da Paraíba.
- ANGELO PINTO, C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, n.2, v.31, p. 421-426, 2008.
- ANVISA. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**, 1999. Disponível em < <http://portal.anvisa.gov.br> > Acesso em: 07 julho 2014.
- ARAÚJO, J. M. A.; **Química de Alimentos: teoria e prática**. Ed. 4 UFV. Viçosa, 2009.
- ASSOCIAÇÃO brasileira das indústrias de óleos vegetais. **Análise mensal do mercado de biodiesel**. 2013. Disponível em:

<[http://www.abiove.org.br/site/ FILES/Portugues/08042013-091117-2013.03-2 -
analise abiove do mercado de biodiesel.pdf](http://www.abiove.org.br/site/FILES/Portugues/08042013-091117-2013.03-2_analise_abiove_do_mercado_de_biodiesel.pdf)>. Acesso em: 27 dez. 2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, SULAIMAN, N.M.N. The effects of catalysts in biodiesel production: a review. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v.19, n.1, p.14-26, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical Principles: the quest for insight**. Fourth edition. New York: W. H. Freeman and Company.2008.

AZUAGA, D. **Danos Ambientais Causados por Veículos Leves no Brasil**. Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2000, disponível em <http://www.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/dazuaga.pdf>, acesso em 15 dez. 2010.

BAIRD, C; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAJAJ, A.; LOHAN, P.; JHA, P. N.; MEHROTRA, R. Biodiesel production through lípase catalyzed transesterification: an overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.62, n.1, p. 9-14, 2010.

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**. v.49, p. 2727-2741, 2008.

BAÑOS, R; MANZANO-AGUGLIARO, F; MONTOYA, F. G.; ALCAYDE, A.; GOMES, J. optimization methods applied to renewable and sustainable energy: review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.15, n.4, p. 1753-1766, may 2011.

BARBOSA, M. O.; OLIVEIRA, M. F. **Caracterização físico-química e perfil de ácidos graxos do óleo de sementes de *Calotropis procera* (Apocynaceae)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA 4, E SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1. 2010, João Pessoa PB.

BAROI, C.; YANFUL, E. K.; BERGOUGNOU, M. A. Biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. **International journal of chemical reactor engineering**, v.7, n.72, p.01-18, 2009.

BARBOSA, M. O.; SILVA, S. I.; OLIVEIRA, A. F. M. ***Calotropis procera*: espécie com potencial para a produção do biodiesel**. In: SEMINÁRIO BIODIESEL FONTE DE ENERGIAS DAS OLEAGINOSAS EM PERNAMBUCO: EVOLUÇÃO DO CENÁRIO E NOVAS PERSPECTIVAS NO BRASIL, 2, 2010, Recife-PE. Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=4313&numeroEdicao=17>> Acesso em: 10 de junho 2013.

BATISTA, M. S.; FIGUEIRÊDO, R. M.; QUEIROZ, A. J. M. Parâmetros físicos e químicos da acerola (*Malpighia punicifolia*, L.) em diferentes fases de maturação. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.2, n. 2, p. 19-24, 2000.

BRASIL, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução N° 45 de 25 de agosto de 2014. Disponível em: www.anp.gov.br, acessado em 11 de Dezembro de 2014.

BROWN, T.L; LEMAY, H. E.; BURDGE, J. R. **Química: a ciência central**. 9ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

BIODIESEL À BASE DE MAMONA, 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/artigos/mamona/ga-biodiesel-base-mamona.htm>>. Acesso em: 11 mar. 2014.

BLANCO, D. N.; MENDES, J. M. Aprimaciones al análisis de los conflictos ambientales en la Patagonia. Reflexiones de historia reciente 1980-2005. **Ambiente & Sociedad**. São Paulo, IX n°2, p. 47-69, jul/dez 2006.

BLAS, J.; MEYER, G. **UN urges US to cut ethanol production**. Financial Times, Londres. 2012.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; MOREIRA, M. B.; NOBREGA, L. V. C. Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. **Acta Scientiarum**. v.32, n.2, p.187-192, 2010.

BORGES, M. C.; SARTORI, M. A.; PEREZ, R.; JÚNIOR, A. G. S. **Análise da atual situação de comercialização do biodiesel no Brasil**. 2006.

BRANDES, D. C. **procera on Fuerte ventura**. 2005. Disponível em: <<http://www.biblio.tu-bs.de/geobot/calotropis.pdf>> Acesso em: 03 de abril 2013.

BRASIL, **Plano nacional de eficiência energética**. Brasília, 2010.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional**. Rio de Janeiro: EPE, 2012.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional**. Rio de Janeiro: EPE, 2014.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Energia sociedade e meio ambiente**. Brasília, 2010.

BRASIL, Lei 9.478, de 06 de agosto de 1997. **Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19478.htm. Acesso em: 02/03/2014.

BRASIL, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **O futuro da Indústria: biodiesel**, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2007. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf>. Acesso em: 04/07/2014).

BRASIL, Ministérios das Minas e Energia. **Biodiesel e óleo vegetal in natura: soluções energéticas para a Amazônia**, 2008.

BRASIL, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil**, 2013. Disponível em: <http://www.ghgprotocol.org/files/ghgp/event%20sheet.pdf>. Acesso em: 03/02/2015.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Conheça as informações e dados estatísticos da energia elétrica no Brasil e o papel do Ministério de Minas e Energia no controle energético do país**. 2006. Disponível em: <http://www.educacao.cc/ambiental/energia-eletrica-no-brasil-e-o-ministerio-de-minas-e-energia/>. Acessado em 11 de Fevereiro de 2014.

BRONZATTI, F. L.; NETO, A. I. **Matrizes energéticas no Brasil**. ENEGEP, 2008.

CAMPOS, I. **Biodiesel e biomassa: duas fontes para o Brasil**. 2003. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/biodiesel_e_biomassa%3A_duas_fontes_para_o_brasil.html. Acesso em: 03/out/2014.

CARVALHO, F. M.; CAMPOS, K. C. Andrade. Índice de inovação: hierarquização dos produtores do arranjo produtivo local de fruticultura irrigada, estado do Ceará. **Revista Econômica Sociologia Rural**. Piracicaba, SP, v.49, n.3, p. 741-770, jul/set. 2011.

CÂNDIDO, M. J. D.; ARAUJO, G. G. L.; CAVALCANTE, M. A. B. **Pastagens no ecossistema semiárido brasileiro: atualização e perspectivas futuras**, 2005.

CARVALHO, H. H., JONG E. V., BELLÓ, R. M., SOUZA, R. B., TERRA, M. F. **Alimentos: Métodos Físicos e químicos de análises**. Ed. Universidade/UFRGS, 2002.

CAULY, F. **Brasil não está preparado para os impactos das mudanças climáticas**. 2012. Disponível em <http://www.cartacapital.com.br/sustentabilidade/brasil-nao-esta-preparado-para-os-impactos-das-mudancas-climaticas> Acesso em 05 mar. 2014.

CAVALCANTI, C. (Org.). **Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável**. Recife (PE), 1994.

CEPAN. Contextualização sobre Espécies Exóticas Invasoras. **Dossiê Pernambuco**. Recife, Centro de Pesquisas Ambientais do Nordeste, 2009.

CHISTOU, C.; HADJIPASCHALIS, I.; POULLIKAS, A. Renewable and sustainable. **Energy Reviews**, v.12, p 2459, 2008.

COLIN, B.; CANN, M. **Química ambiental**. 4ed. Porto Alegre: Bookman; 2011.

CONWAY, T.; TANS, P. **Trends in atmospheric carbon dioxide, 2014**. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Acesso em: 25 de dez. 2014.

CORREA, C. **Avaliação do uso da espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da blenda biodiesel/diesel usando cartas de controle multivariadas**. Trabalho de conclusão de curso. Curso de química industrial. Universidade do Rio Grande do Sul. 2012. Disponível em:

<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/55892/000859424.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 25 out. de 2014.

COSTA, D. S. **Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minérios Fosfáticos**. 2012. 176p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

DALL'AGNOL, A. 2007. **Por que fazemos biodiesel de soja**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hirsutum*)**. João Pessoa, 2006, 121 p. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays L.*)**. João Pessoa, 2006, 114 p. Dissertação (Mestrado em química). Centro de Ciência Exata e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. João Pessoa, 2010, 115 p. Tese (Doutorado) Universidade Federal da Paraíba.

DIAS, G. F. **Educação Ambiental: princípios e práticas**. São Paulo: Gaia, 2004.

DIEGUES, A. C. S. Desenvolvimento sustentável ou sociedades sustentáveis - da crítica dos modelos aos novos paradigmas. **S. Paulo em Perspec.** v.6, n.1/2, 22-29, jan./jul.1992.

DINIZ, C. C. Celso Furtado e o desenvolvimento regional. **Nova Economia**, Belo Horizonte, v.19, n.2, p.237-249, maio/ago. 2009.

DOSHI, H. V.; PARABIA, F. M.; SHETH, F. K.; KOTHARI, I. L.; PARABIA, M. H.; RAY, A. Phytochemical analysis revealing the presence of two new compounds from the latex of *C. procera*(Ait.) R.Br. **International Journal of Plant Research.Changa** , India 2012.

EDSON, F. L. **Produtividade e rentabilidade da alfaca adubada com flor de seda**. 2012. 65p. Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Serra Talhada PE.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Evolução e perspectivas de desempenho econômico associadas com a produção de soja nos contextos mundial e Brasileiro**, 2011. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/download/Doc319_3ED.pdf>. Acesso em: 02 maio 2014.

EVANGELISTA, J. P. C.; SANTOS, A. G. D.; GONDIM, A. D.; SOUZA, L. D.; JUNIOR, V. J. F.; ARAUJO, A. S. **Análise das propriedades físico-químicas e estudo da estabilidade térmica do óleo, biodiesel e da mistura b10 de diesel com biodiesel de algodão**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010, João Pessoa PB.

FARIAS, M. F. **Avaliação do comportamento termoanalítico e oxidativo do biodiesel da mamona**. Natal, 2006, 68 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FAUNA FLORA DO RN. 2014. Disponível em: <<http://faunaefloradorn.blogspot.com.br/2014/03/flor-de-seda-calotropis-procera-aiton-w.html>>. Acesso em: 09 ago. 2014.

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

FIGUEIREDO, I. S. T. **Modulação do processo cicatricial de feridas cutâneas experimentais por uma biomembrana de proteínas do látex de *C. procera*(AIT.)** R. Br. Tese (Programa de pós-graduação em farmacologia). Universidade Federal do Ceará, 2011.

FREIRE, P. C. M.; FREITAS, L. C. B.; FREITAS, G. S.; LOBO, L. C. B.; FERREIRA, T. A. P. C. Quality of deep frying oils and fats used in street-fairs in Goiânia, Brazil. **Food Science Technology**. v.33, n 3, p.569-576. Campinas, 2013.

FREITAS, C. M. Problemas ambientais, saúde coletiva e ciências sociais. **Ciência & Saúde Coletiva**. Rio de Janeiro, v.8, n.1, p. 137-150, 2003.

FREITAS, J. G.; ALBUQUERQUE, F. A.; NÓBREGA, M. B. M.; MILANI, M. **Análise do cultivo da mamoneira na microrregião de Irecê – BA**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA 4, E SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS 1. Anais. Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. João Pessoa PB.

FROEHNER, Sandro; LEITHOLD, Juliana; LIMA JÚNIOR, Luiz F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v.30, n.8, 2016-2019, 2007.

GALLEGOS-OLEA, R. S.; BORGES, M. O. R.; BORGES, A. C. R.; FREIRE, S. M. F.; SILVEIRA, L. M. S.; VILEGAS, W.; RODRIGUES, C. M.; OLIVEIRA, A. V.; COSTA, J. L. **Flavonóides de *C. procerar*. Br. (Asclepiadaceae)**. 2008. Disponível em: <http://www.sbpmed.org.br/download/issn_08_1/artigo5_v10_n1_p29a33.pdf> Acesso em: 09 de junho 2013.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. Natal, 2007, 159 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleo vegetais**. Campinas, 2006, 120 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72, p.1239-1241, 1995.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v.30, n.5, p. 1369-1373, 2007.

GIL, A. C. **Gestão de Pessoa**. 1ed. São Paulo: Atlas, 2001.

GLASS, V. **Pinhão-manso e agricultura familiar: alternativa à pecuária?** 2009. Disponível em: <<http://reporterbrasil.org.br/2009/07/pinhao-manso-e-agricultura-familiar-alternativa-a-pecuaria/?gclid=COnsvMenvb8CFTJo7Aod6UwARw>>. Acesso em: 10 jun. 2014.

GLOVATSKI, T. G. G.; RAIHER, A. P. A oferta de matérias-primas (oleaginosas) do biodiesel no Brasil e seus determinantes: uma análise dos anos de 1991 a 2010. **Estudo & debate**. Lajeado, v.20, n.2, p.07, 2013.

GOMES, A. F. **Obtenção e Caracterização do Material Lipídico e Biodiesel Proveniente da Microalga *Monoraphidium***. Natal, 2013, 80 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GONÇALVES, V. M. P. **Impact of nitrogen into the environment: A step on nitrogen footprint calculation in Lisbon, Portugal**. Portugal, 2013, 46 p. Dissertação (Mestre em Engenharia do Ambiente). Instituto Superior de Agronomia Universidade Técnica de Lisboa. 2013.

GONDIM, A. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão**. Programa de Pós-Graduação em Química, Tese (Doutorado em Química), UFRN, 2009, Natal – RN.

GUARDABASSI, P. M. **Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia perspectivas para países em desenvolvimento**. São Paulo, 2006, 121 p. Dissertação (Mestre em Energia) - Instituto de Eletrotécnica e Energia, Escola Politécnica. Instituto de Física, Faculdade de Economia e Administração.

GUARIEIRO, L.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v.31, n.2, p. 421-426. 2008.

HANH, H. D.; DONG, N. T.D.; OKITSU, K. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. **Renewable Energy**, v.30 p.1-3, 2008.

HEMERSON, I. F. M.; FERREIRA, P. M. P.; MOURA, E. S.; TORRES, M.; ALVES, A. P.; PESSOA, O. D. L.; LOTUFO, C.; MORAES, M. O.; PESSOA, C. **In vitro and in vivo antiproliferative activity of *C. procerastem* extracts**. 2010.

HELLIER, P.; LADOMMATOS, N.; YUSAF, T. The influence of straight vegetable oil fatty acid composition on compression ignition combustion and emissions. **Fuel**, v.143, p.131-143, 2015.

HILL, J.; POLASKY, S.; NELSON, E.; TILMAN, D.; HUOD, H.; LUDWIGE, L.; NEUMANNE, J.; ZHENG, H.; BONTA, D. Climate change and health costs of air

emissions from biofuels and gasoline. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** v.106, p.2077-2082, 2009.

HORST, M.; URBIN, S.; BURTON, R.; MACMILLAN, C. Using proton nuclear magnetic resonance as a rapid response research tool for methyl ester characterization in biodiesel. **Lipid Tecnology**, v.21, n.2, p. 1-3, 2009.

HUBER, M. L. Emissions trading of global and local pollutants, pollution havens and free riding. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 3249, 2008.

INDEPENDENT STATISTIC & ANALISIS - EIA. **Biofuels issues and trends**. Washington, DC. 2012. Disponível em: <<http://www.eia.gov/biofuels/issuestrends/pdf/bit.pdf>>. Acesso em: 03 ago. 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy ioenergy Project Development & Biomass Supply**. France; 2007. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/biomass.pdf>> Acesso em 12 maio 2014.

IZZO, F. TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints. **Journal of thermal analysis and calorimetry**. v.104, n.2, p.541-546, 2011.

JIÃO, Q.; ZHU, Y.; XIGUE, J.; XING, J.; REN, H.; HUANG, H. Thermal decomposition of RDX/AP by TG-DSC-MS-FTIR. **Journal of thermal analysis and calorimetry**. v.116, n.3, p.1125-1131, 2014.

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

KUMAR, A. **Bioengineering of Crops for Biofuels and Bioenergy**. Índia: 2004. Disponível em: <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2003/1234/pdf/FestschriftNeumann_02.pdf>. Acesso em: 10/jul/2014.

KUMAR, A. **Productivity of *C. procera* and its use in renewable energy**. 2009. Disponível em: <http://www.science20.com/humboldt_fellow_and_science/productivity_calotropis_procera_and_its_use_renewable_energy>. Acesso em: 5/ago/2014.

LÁZARO, S. F.; FONSECA, L. D.; FERNANDES, R. C.; TOLENTINO, J. S.; MARTINS, E. R.; DUARTE, E. R. **Efeito do extrato aquoso do algodão de seda (*C. procera*Aiton) sobre a eficiência reprodutiva do carrapato bovino**. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbpm/v14n2/08.pdf>> Acesso em: 23 de maio 2013.

LEAL, L. C.; IANNUZZI, L.; INARA, R. L. liberação ecológica de espécie invasora: entomofauna associada à *C. proceran*ão afeta a germinação de sementes. **Revista Nordestina de Zoologia**, v.4, n.1, p. 112-117, 2009/2010.

LEAL, L. C.; MEIADO, M. V.; LOPES, A. V. LEAL, I. R. Germination responses of the invasive *C. procera*(Ait.) R. Br. (Apocynaceae): comparisons with seeds from two ecosystems

in northeastern Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v.85, n.3, p.1025-1034, 2013.

LEAL, R. V. P. **Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel B100**. Rio de Janeiro, 2008, 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciência). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components. **Energy & Fuels**, v.20, p. 2274, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v.87, p.1083–1095, 2010.

LÔBO, P. I.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v.27, n. 4, p.670-673.2004.

LOPES, I. S. **Índices visuais indicadores de maturação e colheita da semente de *Amburana cearensis* (Allem.) A.C. Smith**. 2010. 40 p. Monografia. Graduação em Engenharia Florestal. Universidade de Campina Grande. Patos, Paraíba.

LUND, H. Renewable energy strategies for sustainable development. **Energy**, v.32, p. 912-919, 2007.

LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. Desvio padrão ou erro padrão. **Arquivos de medicina**, v.20, n.1/2, p 55-59, 2006.

MAIA, E. L. Material Didático Teórico. Tecnologia do Pescado I, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MAA, F.; HANNAB, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MÉDIA ARITMÉTICA, MÉDIA PONDERADA, MODA, MEDIANA. Disponível em: <http://people.ufpr.br/~prbg/public_html/ce003/central.pdf>. Acesso em: 10 set. 2014.

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

MELO, M. M.; VAZ, F. A.; GONÇALVES, L. C.; SATURNINO, H. M. Estudo fitoquímico da *C. procera* Ait. , sua utilização na alimentação de caprinos: efeitos clínicos e bioquímicos séricos. Salvador (BA): **Universidade Federal da Bahia (ufba)**. v. 2, n.1, p.15-20, 2001.

MENDES, B. V. **Biodiversidade e desenvolvimento sustentável do semi-árido**. Fortaleza-CE: SEMACE, 1997.

MENEGUETTI, S. M. P. **Estudo catalítico da polimerização oxidativa em sistemas alquídicos: utilização do modelo óleo de linhaça**. Rio Grande do Sul, 1996, 137 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade do Rio Grande do Sul.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual Química**, Rio de Janeiro, v.5, p. 63-73, 2013.

MICHA, Renan. **Óleos, gorduras, sabões e detergente**. 2014. Disponível em: <http://educacao.globo.com/quimica/assunto/quimica-organica/oleos-gorduras-saboes-e-detergentes.html>. Acesso em: 20/08/2014.

MILLER, G. T. **Ciência ambiental**. 11ed, São Paulo: Thomson Learning, 2007.

MILAGRES, F. R. **Espectroscopia de infravermelho próximo para predição de propriedades da madeira de híbridos de eucalyptus spp**. Tese (Doutorado). Pós-graduação em ciência florestal. Universidade de Viçosa-MG, 2013.

MIRANDA, G. Emissões de gases-estufa no Brasil em 2012 foram as menores em 20 anos. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 7 nov. 2013. Ambiente.

MOREIRA FILHO, E. C. VIANA, B. L. **Flor de seda**, [2002?]. Disponível em: <www.cca.ufpb.br/lavouraxerofila/pdf/fs.pdf>. Acesso em: 03/08/2014.

MORONKOLA, D. O.; OGUKWE, C.; AWOKOYA, K. N. **Chemical compositions of leaf and stem essential oils of C. procera Ait R.Br [Asclepiadaceae]**. 2011. Disponível em: <<http://pelagiaresearchlibrary.com/der-chemica-sinica/vol2-iss2/DCS-2011-2-2-255-260.pdf>> Acesso em: 23 março 2013.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 144 p.

MORETTO, E.; ALVES, R. **Óleos e Gorduras Vegetais**. Editora UFSC, Florianópolis, 1986.

MOTHÉ, C. G. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, outubro/novembro, n.19, p.40-44, 2005.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do Sebo bovino aplicando um delineamento composto central Rotacional (dccc) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese (Doutorado em Química) UFPB, João Pessoa – PB, 2008.

MURGEL, M. F. M. **Cápsulas de óleo de peixe: percepção da dosagem e finalidade de consumo**. Rio de Janeiro, 2010, 86p. Dissertação (Mestrado). Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca/Fiocruz.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de moringa oleífera lam. **Holos**. v.1, p. 49-61. 2012.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**. n. 28, p. 3-8, maio 2008.

OLIVEIRA, L. E. **Análise Térmica dos biodieseis obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. Lorena, 2010, 140p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, M. T. P. POMPELLI, M. Francisco. **Potencial germinativo e regeneração de plântulas de *C. procera* sob condições de baixo potencial hídrico do substrato**. 2010. Disponível em: http://www.contabeis.ufpe.br/conic/images/cd/conic/pibic/20/Resumo_CONIC_10020365PP.pdf> Acesso em: 10 de junho de 2013.

OLIVEIRA, E. V. A.; THOMAZ, D.; MARIA, L. C. S. **Comparação das rotas metálica e etélica para obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja via catálise básica**. 2008. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/5/5-359-4770.htm>>. Acesso em: 25 de out. de 2014.

ORO, P.; SCHULZ, D. G.; VOLKWEIS, M. M.; BANDEIRA, K. B.; MALAVASI, U. C. M. Maturação fisiológica de sementes de *Eugenia pyriformis* Cambess e *Eugenia involucrata* DC. **Biotemas**, v.3, n. 25, p.11-18, 2012.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ G. S. **Introdução à Espectroscopia**. 4ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PAPERBACKS, R. S. C. Principles of thermal analysis and calorimetry. **The Royal Society of Chemistry**, 2002.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 2007. 59p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa PB.

PEREIRA, G. F.; ARAÚJO, G. G. L.; MEDEIROS, A. N.; GUILHERME, F. C. L.; FONSECA, F. C. E.; GRACINDO, A. P. A.; JÚNIOR, F. C. F. **Desempenho e composição do leite de cabras leiteiras recebendo dietas com níveis crescentes de feno de flor de seda (*C. procera* Ait. R .br.)**. In: CONGRESSO NORDESTINO DE PRODUÇÃO ANIMAL, 4, 2006, Petrolina PE, 2006. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPATSA/34524/1/OPB1045.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2014.

PHILIPPI JUNIOR, A.; ROMERO, M. A.; BRUNA, G. C. **Curso de gestão ambiental**. Barueri/SP: Manole, 2004.

PHOOA, Z. W. M.; RAZONA L. F.; KNOTHEC, G.; ILHAM, G. K.; ILHAM, Z.; GOEMBIRA, F.; MADRAZO, C. F.; ROCES, S. A.; SAKA, S. Evaluation of India milkweed (*Calotropis gigantean*) seed oil as alternative feedstock for biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v.54, 226-232, jan. 2014.

PINTO, V. L. **Efeitos do envelhecimento na degradação termooxidativa do sebo bovino e seus biocombustíveis via análise de uv – vis.** Mossoró, 2014, 151 p. Dissertação (Mestre em Recursos Naturais) – Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

PORTAL BRASIL, **Governo aumenta percentual de biodiesel no óleo diesel.** 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/05/governo-aumenta-percentagem-de-biodiesel-no-diesel>>. Acesso em: 5/ago/2014.

PREÇO DO ÓLEO DE MAMONA SOBE, MAS NENHUMA GOTA VIRA BIODIESEL. 2014. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/mamonas/preco-oleo-mamona-sobe-nenhuma-gota-biodiesel-040614.htm>>. Acesso em: 06 jun. 2014.

PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMON, W. **Tablas para la elucidacion estructural de compuestos orgânicos por métodos espectroscópicos.** Alhambra. 1980.

QUAZI, S.; MATHUR, K.; ARORA, S. *Calotropis procera*: na over view of its phytochemistry and pharmacology. **Indian Journal of Drugs**: 2013. v.2, n 1. Disponível em: <<http://drugresearch.in/pdf/IJOD-7-kumkum.pdf>>. Acesso em: 21/ago/2014.

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido.** 2010. Disponível em: <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/obtencao.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2014.

RAMOS, L. P. SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, Curitiba PR, v.3, n.5, Nov.2011. 385-405.

RANGEL, E. S.; NASCIMENTO, M. T. Ocorrência de *C. procera*(Ait.) R. Br. (Apocynaceae) como espécie invasora de restinga. **Acta Botanica Brasilica**, v.25, n.3, p. 657-663, 2011.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista virtual Quim.** v.5, n.1, p. 2-15, 2013.

RAMOS, D. M. **Influência do Biodiesel na Injeção de um Motor Diesel.** Porto, 2009, 110 p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

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

RATHMANN, R. **Biodiesel**: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? 2006. Disponível em: <http://www.unifae.br/publicacoes/pdf/iiseminario/sistemas/sistemas_03.pdf>. Acesso em: 5/set/2014.

REIGOTA, M. **O que é educação ambiental.** São Paulo: Coleção primeiros passos 2006.

ROCHA, A. P. B.; DANTAS, E. M.; MORAIS, I. R. D.; OLIVEIRA, I. M. S. **Geografia do Nordeste**. 2ed. Natal/RN: Edufrn, 2011.

ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri; Manole; 2004.

RUDOLPH, E. L. V. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts. **Energgy e Fuels**, 2008, vol. 22, 145 – 149.

SANTANA, P. J. A. **Maturação, secagem e armazenamento de sementes de espécies de Eugenia (Myrtaceae)**. São Paulo, 2007. 80 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino**. Natal, 2010, 185 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SCHUCHARDTA, U.; SERCHEILIA, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, n.1, p.199-210, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S.R. **Princípio de análise instrumental**. 6ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8ed. Thomson. São Paulo, 2006.

SILVA, B. B.; MENDES, F. B.; KAGEYAMA, P. Y. **Mamona**. [2009?]. Disponível em: <<http://www.lcb.esalq.usp.br/extension/DESAAFCA/mamona.pdf>>. Acesso em: 02 ago. 2014.

SILVEIRA, G. **Opinião: Qual o futuro do etanol de milho dos EUA?**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/mato-grosso/agrodebate/noticia/2014/04/opiniao-qual-o-futuro-do-etanol-de-milho-dos-eua.html>> Acesso em: 28 jun. 2001.

SOUZA, A. F. R. C.; **Estudo da viabilidade da produção de bio-óleo a partir do processo de pirólise rápida do bagaço da cana-de-açúcar**. Gama DF, Universidade de Brasília, 2013. 73p. Título de Bacharel em Engenharia de Energia. Faculdade UnB Gama.

SOUZA, C. D. R.; CHAAR, J. S.; SOUZA, R. C. R.; JEFFREYS, M. F.; SOUZA, K. S.; COSTA, E. J. C.; SANTOS, J. C. Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas. **Acta Amazonica**. Amazonia, v.39, n. 2, 383-388, 2009.

SOUZA, J. K. D.; FILHO, P. F. A.; SILVA, D. I. O.; LIRA, B. F.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para transesterificação**, 2010. Disponível em: <http://www.cbmamona.com.br/pdfs/BID-18.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2014.

SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, A. O. **Caracterização segundo normas padronizadas de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN**. In: Anais do I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do biodiesel, Brasília, 2006.

SOUZA, S. M.; LIMA, P. C. F. Maturação de sementes de angico (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan). **Revista Brasileira de Sementes**, v.7, n.2, p. 93-99, 1985.

SOUTO, P. C.; SALES, S. C. V.; SOUTO, J. S.; SANTOS, R. V.; SOUZA, A. A. Biometria de Frutos e Número de Sementes de *C. procera*(Ait.) R. Br no Semi-Árido da Paraíba. **Revista Verde**, v.3, p. 108-113, 2008.

SUAREZ, P. A. Z; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel**, n.87, p.2286-2295, 2008.

TEIXEIRA, L. S. D.; ASSIS, J. C. R.; MENDONÇA D. R.; SANTOS, I. T. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, J. S. R. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1146-1166, 2009.

TEIXEIRA, R. N. **Teor de clorofila, danos oxidativos e qualidade de sementes de soja**. Botucatu, 2010, 92 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORIN, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**. *Novos Estudos*. n.79 2007, p. 47-69. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/nec/n79/03.pdf>> Acesso em: 23 abr. 2014.

TORRES, J. F.; BRAGA, A. P.; LIMA, G. F. C.; NASCIMENTO, A. H. N. R.; JÚNIOR, D. M. L.; MACIEL, M. V. M.; EDWARDS, S.; OLIVEIRA, O. **Utilização do feno de flor-de-seda (C. procera Ait. R.)**. 2010.

TOUR, N. S.; TALELE, G. S. **Gastric antiulcer and anti-inflammatory activities of C. procerastem bark**. 2011 Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbfar/v21n6/aop16611.pdf>> Acesso em: 03 de Junho 2013.

VALE, H. C.; MELO, J. A. P. M.; SANTOS, A. P. B.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; MATIAS, L. G. O. Propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas*) transesterificado via catalise com iodo sublimado. **Química: ciência, tecnologia e sociedade**, v.2, n.2, p. 57-65, 2011.

VENANCIO, M. M. H. **Caracterização agro-morfológica e molecular de acessos de mamona**. Campina, 2013, 110 p. Dissertação (Mestrado). Instituto agrônomo curso de pós-graduação em agricultura tropical e subtropical.

VERZIU, M.; KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. **Fue**. v.167, n.1, p.64-70, 2011.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e qualificação**. Varela, 2006.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WORLD ENERGY RESOURCES, conseil mondial de l'énergie. 2013. Disponível em: <http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf>. Acesso em: 03 ago. 2014.

YEARLEY, S. **Environmental social Science and the distinction between resource use and industria pollution**: reflections on an international comparative Study. Department of Sociology of the University of York, 2005.

ZHANG, X.; CHENG, X.; YUAN, J.; GAO, X. Total-factor energy efficiency indeveloping countries. **Energy Policy**, v.39, n.2, p.644-650, 2010.

ZANCAN, N.; FILHO MARTINES, J. G. **Biodiesel a partir da soja**: vantagens e desvantagens [2009]. Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=5113&numeroEdicao=16>>. Acesso em: 05 fev. 2014.

ZEN, S.; BARIONI, L. G.; BONATO, D. B. B.; ALMEIDA, M. H. S. P.; RITTL, T. F. **Pecuária de corte brasileira**: impactos ambientais e emissões de gases efeito estufa (GEE). Piracicaba-SP: 2008. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea_Carbono_pecuaria_SumExec.pdf> Acesso em: 20 mar. 2014.

ZÚÑIGA, C. G.; PEÑA, P. H.; GUERRERO, C. O.; FERNÁNDEZ, R. Z.; BURGOA, C. S. Evaluación económica y toma de decisiones en salud ambiental. **Rev. Saúde Pública**. 1994, v.28, n.2, p. 153-166. 1994.