



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**Caracterização do óleo da *Jatropha Curcas Lin* e do biodiesel
obtido pelo processo de transesterificação**

Autora: Imelda Adelaide Fernando Marques

Supervisor: Eng^o João Fernando Chidamoio

Co-Supervisor: Professor Doutor Victor Skripets

Maputo, Março de 2012

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**Caracterização do óleo da *Jatropha Curcas Lin* e do biodiesel
obtido pelo processo de transesterificação**

Autora: Imelda Adelaide Fernando Marques

Supervisor: Eng^o João Fernando Chidamoio

Co-Supervisor: Professor Doutor Victor Skripets

Maputo, Março de 2012

TERMO DE ENTREGA DO TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que a estudante Imelda Adelaide Fernando Marques, entregou no dia ___ / ___ / 2012 as cinco cópias do seu Trabalho de Licenciatura com a referência: _____, intitulado: Caracterização do óleo da *Jatropha curcas* e do biodiesel obtido pelo processo de transesterificação.

Maputo, ___ de _____ de 2012

O Chefe do Departamento

Prof. Dr. Eng.º Alberto Júlio Tsamba

Declaração sob palavra de honra

O presente trabalho de licenciatura foi realizado pelo autor, unicamente com base nos recursos que ao longo do mesmo se faz referência.

A autora

Imelda Adelaide Fernando Marques

Imelda Adelaide Fernando Marques

Dedicatória

Aos meus pais Amélia Juvane e Fernando Marques, por seu amor e apoio incondicional.

Agradecimentos

Á Deus, o dador da vida.

À minha família, especialmente aos meus pais Amélia e Fernando, e irmãos Sheila e Estanislau, pelo seu amor, apoio, paciência, dedicação e ensinamentos.

Ao supervisor Prof. Eng^o João Fernando Chidamoio e ao Co-Supervisor Professor Doutor Victor Skripets, pela orientação, empenho e ensinamentos durante a realização deste trabalho. Obrigado.

Aos técnicos de laboratório, especialmente à Virgínia Gongole e à dra. Amélia Furvela, pela atenção.

À todos docentes e funcionários do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Eduardo Mondlane, pelos inúmeros ensinamentos.

Aos meus amigos Benvinda, Irina, Janina, Solange e Octávio pela amizade, incentivo e apoio moral, para a realização dos trabalhos.

À todos que, de alguma forma, directa ou indirectamente, colaboraram para a realização deste trabalho, e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento.

Resumo

A busca por fontes renováveis de energia tem-se intensificado devido ao aumento do preço dos produtos de petróleo, deste modo, os biocombustíveis surgem como alternativa para substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil.

Em Moçambique a produção de biodiesel é incentivada pelo Governo a partir da resolução nº 22/2009, que aprovou a Política e Estratégia dos Biocombustíveis. Ao abrigo desta resolução o País conta com cerca de 29 projectos de biocombustíveis, dos quais 13 são para a produção de etanol e 16 para a produção de biodiesel (DNER, 2010).

Diversos processos podem ser empregues para a produção do biodiesel. Neste trabalho recorreu-se ao processo da transesterificação. Este processo consiste na reacção de um triacilglicérido com um álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, resultando como produtos o biodiesel e a glicerina (Morrison e Boyd, 2002).

Usou-se como matéria-prima para a produção do biodiesel o óleo da *Jatropha curcas* Lin. Avaliou-se a influência dos diferentes álcoois (metanol, etanol e propanol-2) e catalisadores (ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio). Para estes objectivos foram realizadas 12 experiências nas seguintes condições operacionais: proporção estequiométrica óleo:álcool de 1:6, 1% (m/m) de catalisador em relação ao peso do óleo, temperatura de 60°C para catálise básica e 90°C para a catálise ácida.

Como resultado verificou-se que o uso de catalisadores ácidos oferece vantagem em relação a catálise básica pois este último favorece a formação de sabão.

Devido ao elevado índice de acidez do óleo 8.9 mg KOH/g óleo, este foi submetido a neutralização, onde obteve-se óleo com 1.9 mg KOH/g óleo. O óleo foi usado na transesterificação básica com NaOH e KOH, onde verificou-se que o KOH e metanol forneceram melhores resultados, foi também usado KOH para a transesterificação do óleo de elevada acidez.

Neste trabalho, foi produzido sabão de glicerina, como forma de reaproveitar o subproduto (glicerina) da reacção da transesterificação básica.

Índice

Lista de abreviaturas e símbolos	VIII
Lista de figuras	X
Lista de gráficos.....	XII
Lista de tabelas.....	XIII
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1. Introdução	1
1.1 Objectivos	3
1.2 Estrutura do trabalho.....	4
1.3 Âmbito do trabalho.....	4
1.4 Local do trabalho	4
1.5 Justificação	5
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica	6
2.1 Biodiesel	6
2.6.1 Conceito de biodiesel	6
2.6.2 Historial do biodiesel.....	6
2.2 Combustíveis em Moçambique.....	7
2.3 Especificações do Biodiesel:.....	11
2.4 Vantagens e desvantagens no uso do biodiesel.....	12
2.5 Aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e económicos	13
2.6 Matéria-prima para a produção do biodiesel.....	16
2.7 Processos de produção do biodiesel	21
2.7.1 Pirólise ou craqueamento térmico	21
2.7.2 Microemulsão	22
2.7.3 Esterificação	23
2.7.4 Transesterificação	24
2.8 Catálise homogénea	26
2.9 Factores que influenciam a transesterificação	26
2.10 <i>Jatropha Curcas Lin.</i>	30
Capítulo 3 – Parte Experimental	33
Conclusão.....	67

Recomendações	68
Referências Bibliográficas	69
ANEXOS	77

Lista de abreviaturas e símbolos

%(m/m)	Percentagem ponderal
a.	Fronteira a
AGL	Ácidos Gordos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo
AOCS	<i>American Official Chemistry Society</i>
b.	Fronteira b
cm ³	Centímetro cúbico
C _r	Corante
DG	Diglicérido
DNER	Direcção Nacional de Energias Novas e Renováveis
DUAT	Direito de Uso e Aproveitamento de Terra
EN	Norma Europeia
E _t	Etanol
f _c	Factor de correcção da solução
G	Gramma
GL	Glicerina
ha	Hectare
I.A	Índice de acidez
I.P	Índice de peróxido
I.S	Índice de saponificação
I ₂	Iodo
ISO	<i>International Organization for standardization</i>
IUPAC	União Internacional Química Pura e Aplicada
Kg	Quilograma
KOH	Hidróxido de potássio
k _x	Constante de equilíbrio
m ³	Metro cúbico
mEq	Miliequivalente grama
MG	Monoglicerídeo
Mg	Miligramma
Min	Minuto

MINAG	Ministério da Agricultura
mL	Mililitro
mm ²	Milímetro quadrado
Mol	Moles
N	Normalidade
NaOH	Hidróxido de sódio
Nd	Índice de refração
NO _x	Óxidos de nitrogénio
°C	Grau centígrado
OJ	Óleo de Jatropha
Pa.s	Pascal-segundo
PEB	Política e Estratégias de Biocombustíveis
R	Radical alquil de cadeia longa
R'	Radical alquil de cadeia curta
R ₁	Radical alquil de cadeia longa
R ₂	Radical alquil de cadeia longa
R ₃	Radical alquil de cadeia longa
Rpm	Rotações por minute
s	Segundo
S	Sabão
SA	Solução de açúcar
SGL	Sabão de glicerina
S _{NaOH}	Solução de hidróxido de sódio
SO _x	Óxidos de enxofre
TG	Triglicerídeo

Lista de figuras

Figura 1 - Representação de um triglicérido	17
Figura 2 - Estrutura química de Diglicérido e Monoglicérido.....	17
Figura 3 - Reacção de um álcool como ácido.....	19
Figura 4 - Reacção de um álcool como base.....	20
Figura 5 - Reacções que ocorrem no craqueamento térmico do triglicerídeo.....	22
Figura 6 - Reacção de esterificação	23
Figura 7 - Reacção global da transesterificação.....	24
Figura 8 - Reacção de transesterificação por etapas.....	24
Figura 9 - Etapas de produção do biodiesel (adaptado pela autora, baseado em Knothe et al., 2005)	25
Figura 10 - (a) Planta de <i>Jatropha Curcas</i> , (b) sementes da <i>Jatropha</i> e (c) Fruto da <i>Jatropha</i> com amendôa branca	30
Figura 11 - Aparelhos usados na reacção de transesterificação	34
Figura 12 - Reacção de neutralização	35
Figura 13 - Etapas do processo de neutralização do óleo.....	36
Figura 14 - Óleo de <i>Jatropha Curcas Lin</i> não neutralizado e neutralizado	37
Figura 15 - Etapas da produção do biodiesel	38
Figura 16 - Óleo de <i>Jatropha</i> à temperatura de 60°C.....	39
Figura 17 - Separação de fases entre a glicerina e o biodiesel	39
Figura 18 - Purificação do biodiesel.....	40
Figura 19 - Sabão formado a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , metanol e NaOH.....	41
Figura 20 - Sabão formado a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , etanol e NaOH.....	41
Figura 21 - Sabão formado a partir de óleo de <i>Jatropha</i> , propanol-2 e NaOH	42
Figura 22 - Biodiesel e glicerina formados a partir de óleo de <i>Jatropha</i> neutralizado, metanol e KOH	43
Figura 23 - Biodiesel formado a partir de óleo de <i>Jatropha</i> neutralizado, metanol e KOH após segunda secagem.....	43
Figura 24 - Emulsão formada a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , etanol e KOH	44
Figura 25 - Sabão formado a partir do óleo de <i>Jatropha Curcas Lin</i> neutralizado, propanol-2 e KOH.....	44
Figura 26 - Biodiesel formado a partir do óleo de <i>Jatropha Curcas Lin</i> , metanol e KOH.....	45
Figura 27 - Emulsão formado a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , etanol e KOH	46
Figura 28 - Sabão formado a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , propanol-2 e KOH.....	46
Figura 29 - Lavagem do biodiesel.....	49
Figura 30 - Reacção de transesterificação ácida, início (a), fim da reacção (b)	50
Figura 31 - Separação de fases na catálise ácida após primeira lavagem	50
Figura 32 - Biodiesel formado a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , metanol e ácido sulfúrico	51
Figura 33 - Biodiesel formado a partir do óleo de <i>Jatropha</i> , etanol e ácido sulfúrico.....	52

Figura 34 - Biodiesel formado a partir do óleo de Jatropha, propanol-2 e ácido sulfúrico	53
Figura 35 - Sabão formado pela reacção de saponificação.....	63
Figura 36 - Sabão de glicerina.....	63
Figura 37 - Reacção de saponificação.....	64
Figura 38 - Etapas de produção de sabão de glicerina.....	65

Lista de gráficos

Gráfico 1 - Consumo de gasolina e gasóleo desde 2000 a 2009	8
Gráfico 2 - Evolução do preço do petróleo (USD por barril).....	8
Gráfico 3 - Área para a produção de biocombustíveis no país	10
Gráfico 4 - Efeito da temperatura (■) 30°C; (▲) 40°C; (Δ) 50°C; (●) 60°C; (□) 70°C	29
Gráfico 5 - Efeito da intensidade de agitação (■) $N_{Re}=3100$; (▲) $N_{Re}=6200$ (□) $N_{Re}=12400$	29
Gráfico 6 - Densidade	55
Gráfico 7 - Índice de acidez	56
Gráfico 8 - Índice de peróxido	57
Gráfico 9 - Índice de Saponificação	58
Gráfico 10 - Teor de cinzas	59
Gráfico 11 - Teor de humidade	60
Gráfico 12 - Viscosidade dinâmica.....	61

Lista de tabelas

Tabela 1 - Valor das importações (mil US\$)	7
Tabela 2 - Especificações do biodiesel segundo a norma Europeia 14214.....	11
Tabela 3 - Média das emissões do biodiesel em relação ao diesel	13
Tabela 4 - Peso das Importações de Combustíveis no Total das Importações de Bens, 2005 - 2009 (em USD milhões)	15
Tabela 5 - Custos de produção de biodiesel.....	15
Tabela 6 - Propriedades físicas dos álcoois	21
Tabela 7 - Rendimento de catalisadores	27
Tabela 8 - Rendimento dos catalisadores básicos em função da concentração do catalisador	28
Tabela 9 - Propriedades físico- químicas do óleo da <i>Jatropha Curcas Lin</i>	35
Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do óleo neutralizado	37
Tabela 11 - Planeamento experimental	38
Tabela 12 - Quantidades usadas na experiência 1	40
Tabela 13 - Quantidades usados na experiência 2.....	41
Tabela 14 - Quantidades usadas na experiência 3.....	42
Tabela 15 - Quantidades usadas na experiência 4.....	42
Tabela 16 - Quantidades usadas na experiência 5.....	43
Tabela 17 - Quantidades usadas na experiência 6.....	44
Tabela 18 - Quantidades usadas na experiência 7.....	45
Tabela 19 - Quantidades usadas na experiência 8.....	45
Tabela 20 - Quantidades usadas na experiência 9.....	46
Tabela 21 - Quantidades usadas na experiência 10.....	51
Tabela 22 - Quantidades usadas na experiência 11.....	52
Tabela 23 - Quantidades usadas na experiência 12.....	52
Tabela 24 - Resultados obtidos na esterificação por Voltz	54
Tabela 25 - Material e reagentes para a produção do sabão	62

Capítulo 1 - Introdução

1. Introdução

A nível nacional e mundial, quando se trata de matriz energética, o petróleo surge como principal matéria-prima. É um combustível de origem fóssil que é lentamente formado pela natureza e tem levantado uma série de polémicas em torno de sua escassez, pois não é considerado uma fonte renovável de energia (Zanette, 2010). Quando extraído do solo, é lançada para atmosfera uma quantidade de carbono, que contribui de forma negativa para o ambiente, aumentando consequentemente a acção do efeito estufa. Durante a combustão, ocorre a emissão de gases que contribuem para a formação de chuva ácida (Vasconcelos, 2002 citado por Melo, 2009). Com base nesta situação, acrescida pelo aumento do preço dos derivados do petróleo, surgiu a necessidade de desenvolver fontes renováveis de energia, o biodiesel. Este é na actualidade um dos grandes destaques na área de biocombustíveis, pois, apresenta um ciclo fechado para o CO₂, que é o principal causador do efeito estufa, reduz emissões de gases tóxicos como SO₂ e SO₃, gera fontes de emprego na produção de matérias-primas como os óleos vegetais que necessitam de grande mão-de-obra (Christoff, 2006).

O uso do biodiesel encontra-se inserido nas acções do Protocolo de Kyoto, que estimula os países signatários a promoverem o uso de fontes renováveis de energia (Neto, 2007).

O biodiesel é obtido pela reacção de transesterificação de um óleo vegetal e um álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico. Geralmente são usados o álcool metílico e etílico para a reacção de transesterificação (Da Silva, 2005).

Como matéria-prima para a produção deste biocombustível podem ser usados diversos óleos como: óleo de girassol, algodão e palma. O uso destes óleos alimentares cria uma preocupação, pois milhões de toneladas poderiam ser usados para a produção do biodiesel, criando deste modo um défice do óleo produzido para o consumo humano (Tapanes, 2008). Para a mitigar esta situação o óleo de *Jatropha Curcas* surge como alternativa, pois o óleo extraído da planta do mesmo nome é considerado tóxico para o consumo humano, cresce em terrenos impróprios para a agricultura alimentar, não necessita de muita água, produz durante cerca de 40 anos, e é uma planta de crescimento rápido (Sato *et al.*, 2009).

Diversos estudos têm sido levados a cabo em muitos Países para desenvolver e aperfeiçoar o processo de produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo da *Jatropha Curcas* via catálise básica.

O presente trabalho visa fazer a caracterização do óleo e do biodiesel da *Jatropha Curcas*.

1.1 Objectivos

1.1.1 Objectivo geral

O objectivo geral deste trabalho de licenciatura é de caracterizar o óleo e o biodiesel da *Jatropha curcas* obtido através da reacção de transesterificação, utilizando catalisadores básico e ácido e ainda diferentes álcoois.

1.1.2 Objectivos específicos

Os objectivos específicos consistem em:

- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo da *Jatropha curcas* e do biodiesel;
- Avaliar a influência dos catalisadores básicos (hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) e catalisador ácido (ácido sulfúrico) na produção do biodiesel;
- Avaliar a influência de três diferentes álcoois (metanol, etanol e propanol-2) na produção do biodiesel;
- Reaproveitar o subproduto (Glicerina) da reacção de transesterificação.

1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho encontra-se estruturado do seguinte modo:

- **Capítulo 1:** apresenta a motivação que levou ao desenvolvimento do trabalho, a justificativa do tema e os objectivos geral e específicos do trabalho.
- **Capítulo 2:** apresenta a revisão bibliográfica necessária para a realização deste trabalho, tais como, o historial do biodiesel, o conceito, especificações do biodiesel, vantagens e desvantagens do uso do biodiesel, aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e económicos. Apresenta ainda a matéria-prima usada para a produção do biodiesel, os diferentes processos utilizados para a obtenção do biodiesel, descreve também, as características, usos, vantagens e desvantagens da planta *Jatropha curcas*.
- **Capítulo 3:** descreve a parte experimental do trabalho, a descrição dos aparelhos usados para a produção e lavagem do biodiesel, o procedimento experimental os resultados e discussão das experiências realizadas.
- **Capítulo 4:** cita as conclusões gerais e recomendações do trabalho.

1.3 Âmbito do trabalho

Este trabalho insere-se no trabalho de licenciatura decorrente no Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Eduardo Mondlane.

1.4 Local do trabalho

A determinação das propriedades químicas do óleo e do biodiesel da *Jatropha Curcas Lin*, foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane.

A produção do biodiesel e as propriedades físicas do óleo, e biodiesel foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da UEM.

1.5 Justificação

A escolha do tema resulta:

- Do facto do biodiesel ser do interesse nacional, pois cada vez mais o preço da gasolina, diesel e outros derivados de petróleo tendem a subir, e a cada ano o consumo aumenta e as reservas diminuem.

- Do facto do biodiesel atender aos factores ambientais, pois reduz a emissão de gases que provocam o efeito de estufa.

- Do facto do biodiesel reduzir o custo das importações dos combustíveis.

As questões apresentadas fazem com que se busquem novas tecnologias para a produção do biodiesel como forma de melhorar o processo de produção.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

2.1 Biodiesel

2.6.1 Conceito de biodiesel

O biodiesel é um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos gordos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (Knothe *et al.*, 2004b).

O biodiesel pode ser usado misturado ao óleo diesel proveniente do petróleo até uma concentração de 20% v/v, sem necessidade de alteração nos motores a Diesel (Knothe *et al.*, 2004a).

A concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, a combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% de biodiesel puro (Knothe *et al.*, 2004a).

2.6.2 Historial do biodiesel

Em 1895 o engenheiro Rudolf Christian Carl Diesel, iniciou pesquisas com vista a desenvolver um motor que funcionasse com as diversas variedades de óleo vegetal (Tapanes, 2008).

Em 1900 na exposição Mundial de Paris, o Engenheiro Rudolf Diesel, usou o óleo de amendoim na sua invenção, o motor a Diesel, pois ele acreditava que os óleos vegetais podiam ser usados em motores Diesel, e que esta actividade contribuiria para o desenvolvimento da agricultura nos países que empregariam o óleo vegetal nesta actividade (Knothe, 2005).

Pelo facto do custo do barril de petróleo ser baixo, foi abandonada a ideia do uso dos óleos vegetais como uma fonte renovável de energia. Durante anos esta ideia de usar os óleos como fonte de energia ficou sem interesse (Tapanes, 2008).

Devido a reduções da produção e exportação do petróleo, o preço do barril do petróleo passou de 3 para 12 dólares, entre Outubro de 1973 e Dezembro de 1974. Entre 1981 e 1983 verificou-se uma nova subida de preços e o barril chegou a custar 36 dólares. E até então o preço do petróleo continua a registar subidas (<http://orplase.com.br/index.php/galerias/galeria-de-artigos/34-perguntas-e-respostas-sobre-biodiesel/66-resumo-da-historia-do-biodiesel.html>).

Mediante estas ameaças de novas altas de preço, a crescente poluição causada pela queima de petróleos e seus derivados, pressões pelos grupos ambientais, que exigiam a preservação do meio ambiente, estimularam a busca de combustíveis alternativos (Tapanes, 2008).

Nesse contexto, o biodiesel surge como uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo.

2.2 Combustíveis em Moçambique

Moçambique é um País que importa quase todo o Combustível fóssil. Estes têm um valor significativo nas importações totais do País (Mulder *et al.*, 2005). Devido ao aumento do preço do petróleo, o custo das importações também tem aumentado, (ver tabela 1) (Econergy, 2008).

Tabela 1 - Valor das importações (mil US\$)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
LPG	1,735	1,987	2,264.28	2,301.98	2,587.72	4,679.31	6,934.9	10,091.2	10,177.3	13,697,988.6
Gasolina	14,124	22,599	16,031.17	27,378.74	34,206.66	25,640.78	0.0	0.0	0.0	0.0
Gasolina S/ Pb		194	365.11	712.40	2,872.01	15,857.62	54,922.3	71,355.2	90,493.8	84,694,907.9
JET A1/KERO	28,208	18,298	17,355.92	19,097.16	29,499.81	41,568.32	50,069.2	59,555.8	63,898.9	34,696,615.3
Gasóleo	83,117	75,063	59,493.14	114,235.46	144,751.26	171,388.75	233,766.5	266,077.8	467,296.4	223,765,339.2
Total	129,477	123,575	98,605	168,443	218,093	260,683	345,798	407,183	631,866	356,854,851

Fonte: Ministério da Energia

Desta tabela pode-se observar, que o gasóleo (diesel) seguido da gasolina representam o maior gasto das importações entre os produtos de petróleo.

O gráfico 1 mostra a variação da importação do diesel e da gasolina desde 2000 até 2009, onde pode-se constatar que o diesel representa cerca de 80% da importação do diesel e gasolina.

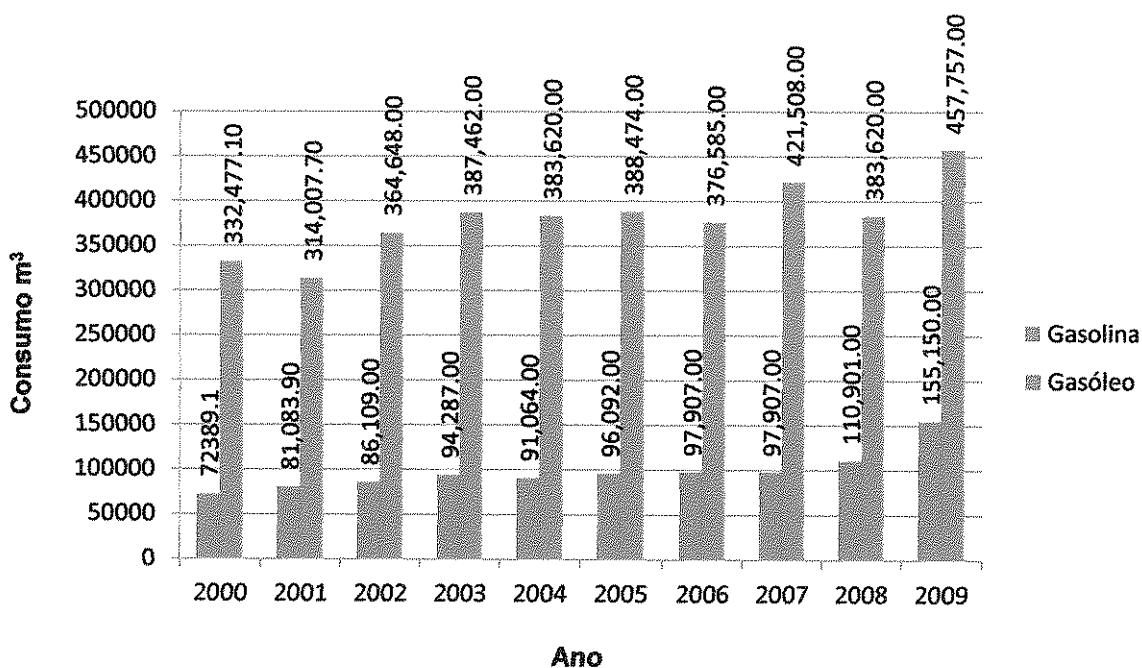


Gráfico 1 - Consumo de gasolina e gasóleo desde 2000 a 2009

Fonte: Direcção Nacional de Energias Novas e Renováveis (DNER)

Em 2008, pode-se observar que o consumo da gasolina e do gasóleo é menor em relação ao ano 2009, isto deve-se ao facto das oscilações do preço do barril do petróleo, pois, em 2008 registou-se o valor máximo do preço de um barril como mostra o gráfico 2.

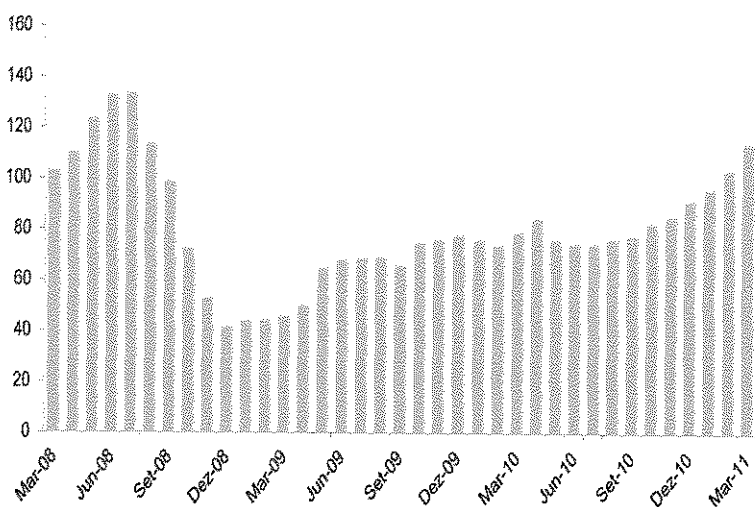


Gráfico 2 - Evolução do preço do petróleo (USD por barril)

Fonte: Banco de Moçambique (BM)

Com vista a reduzir as taxas de importação dos produtos petrolíferos e garantir a diversificação da matriz energética nacional, o Governo moçambicano tem incentivado a implementação de projectos para a produção de biocombustíveis, através da resolução nº 22/2009, que aprova a Política e Estratégia de Biocombustíveis (PEB) no País. A PEB, descreve a visão de Moçambique em relação aos biocombustíveis, traçando medidas que visam garantir a presença dos biocombustíveis no sector energético.

Segundo a DNER, em 2010 existiam no País cerca de 29 projectos de biocombustíveis, dos quais 13 destinavam-se a produção de etanol e 16 para a produção de biodiesel. Estes projectos empregam cerca de 3 169 pessoas, prevendo-se que estes projectos existentes empreguem mais de 35000 pessoas. A maior parte destes projectos encontra-se na fase de estabelecimento de viveiros e abertura de campos de cultivo.

A PEB, definiu como matéria-prima para a produção de etanol a cana-de-açúcar e a mapira doce. Para a produção do biodiesel a *Jatropha Curcas Lin* e o Coco., os projectos existentes no País dedicam-se a plantação da *Jatropha*, cana-de-açúcar e mapira doce, sendo que a *Jatropha* representa cerca de 66%.

Segundo o INNOQ (Instituto Nacional de Normalização e Qualidade), existem em Moçambique 7 normas de biocombustíveis, aprovadas faltando a sua publicação.

O gráfico 3 apresenta a área para a produção de biocombustíveis no País.

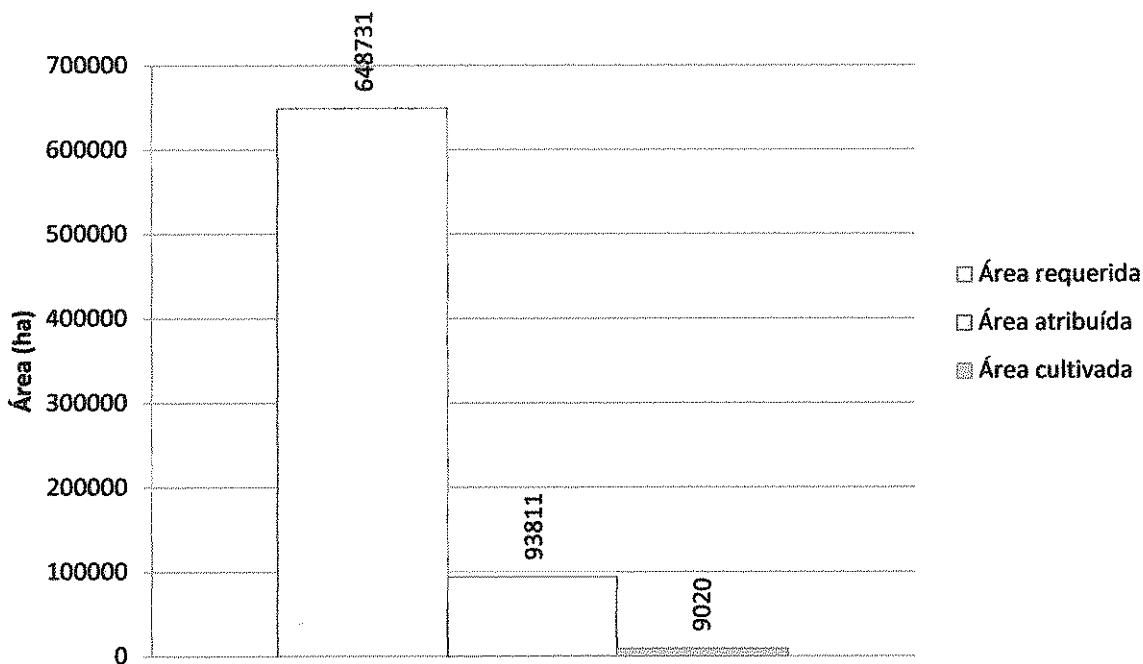


Gráfico 3 - Área para a produção de biocombustíveis no país

Deste gráfico, pode-se verificar que dos 648 731 ha requeridos, foram atribuídos cerca de 14%. Destes apenas 10% está sendo explorada. Segundo a DNER 2010, esta situação deve-se ao facto de muitos projectos aguardarem pelos DUATs (Direito de Uso e Aproveitamento de Terra).

A mistura obrigatória de biocombustíveis que irá entrar em vigor a partir de 2012, estabelece o uso de uma proporção de 10% de etanol para 90% de gasolina e 3% de biodiesel para 97% de gasóleo (<http://www.portaldogoverno.gov.mz>) com esta medida o Governo espera contribuir para a redução da factura de importação. Segundo dados do Ministério da Energia, o valor actual das importações é de cerca de 200 milhões de litros de gasolina por ano, o que representa um custo de importação de 120 milhões de USD por ano. Se 10% desta gasolina for substituída por bioetanol, espera-se uma poupança de cerca de 12 milhões de USD por ano. O mesmo acontece com o gasóleo, o valor das importações é de 600 milhões de litros por ano, com um custo das importações de 350 milhões de USD por ano, se 3% do gasóleo for substituído por biodiesel, espera-se uma poupança de cerca de 10.5 milhões de USD por ano.

2.3 Especificações do Biodiesel:

As características do biodiesel encontram-se definidas na Norma Europeia, EN14214:2003 (Ver tabela 2). Esta norma regula a qualidade do biodiesel. Para ser aceite como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas pelo projecto de Norma (<http://www.iberol.com.pt/qualidade.php>).

Tabela 2 - Especificações do biodiesel segundo a norma Europeia 14214

Propriedades	Unidades	Limites		Métodos de avaliação
		Mínimo	Máximo	
Ésteres	%(m/m)	96.5	-	EN 14103
Densidade a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675/EN ISO12185
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Ponto de Ignição	°C	120	-	EN ISO 3679
Teor de enxofre	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
Resíduo de carbono	%(m/m)	-	0.30	EN ISO 10370
Número de cetano		51.0	-	EN ISO 5165
Cinzas sulfatadas	%(m/m)	-	0.02	ISO 3987
Teor de água	%(m/m)	-	0.05	EN ISO 12937
Contaminação Total	mg/kg	-	24	EN ISO 12662
Corrosão do Cobre (3h a 50°C)	Classificação	Classe 1	-	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação	Horas	6.0	-	EN 14112
Número de acidez	mg KOH/g	-	0.50	EN 14104
Índice de iodo	g de I ₂ /100 g de óleo	-	120	EN 14111
Metil éster do ácido linoleico	%(m/m)	-	12.0	EN 14103
Metil ésteres polinsaturados	%(m/m)	-	1	EN 14103
Metanol	%(m/m)	-	0.20	EN 14110
Monoglicéridos	%(m/m)	-	0.80	EN 14105
Diglicéridos	%(m/m)	-	0.20	EN 14105
Triglicéridos	%(m/m)	-	0.20	EN 14105
Glicerina livre	%(m/m)	-	0.02	EN 14105/EN 14106
Glicerina total	%(m/m)	-	0.25	EN 14105
Metais alcalinos (Na, K)	mg/kg	-	5.0	EN 14108/EN 14109
Fósforo	mg/kg	-	10	EN 14107

Fonte: Knothe *et al.*, (2005)

2.4 Vantagens e desvantagens no uso do biodiesel

Vantagens

As vantagens no uso do biocombustível em relação ao diesel são várias, dentre as quais são destacadas as seguintes (Tapanes, 2008):

- É uma fonte limpa e renovável de energia que pode gerar emprego e renda para o campo;
- O biodiesel é biodegradável;
- Proporciona maior vida útil aos motores pelo facto de possuir boa capacidade lubrificante;
- Possui elevado número de cetano em relação ao diesel fóssil;
- Constitui um ganho ambiental por apresentar baixa emissão de poluentes, que causam o efeito estufa;
- Praticamente não contém enxofre;
- Possui maior ponto de fulgor que o diesel, o que implica que o biocombustível não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança na sua utilização e;
- O poder calorífico do biocombustível é igual ao do diesel.

Desvantagens (Tapanes, 2008)

- Possui menor estabilidade oxidativa, o que compromete o armazenamento do biodiesel;
- Possui maior ponto de névoa, em relação ao diesel o que influencia negativamente no funcionamento do filtro de combustível;
- A combustão do biodiesel produz maior emissão de gases nitrogenados, responsáveis por originar a chuva ácida .

2.5 Aspectos ambientais, tecnológicos, sociais e económicos

A mistura obrigatória do biodiesel com o gasóleo pode ser fundamentada através do ponto de vista ambiental, tecnológico, social e económico.

▪ Aspectos ambientais

Do ponto de vista ambiental, o biodiesel em relação aos combustíveis fósseis, reduz a emissão de gases que provocam o efeito estufa e de compostos de enxofre que são responsáveis pelas chuvas ácidas. A tabela 3 que se segue mostra a média das emissões do biodiesel comparado ao diesel fóssil.

Tabela 3 - Média das emissões do biodiesel em relação ao diesel

Tipo de emissão	B20	B100
CO	-12%	-48%
CO ₂	-16%	-79%
NO _x	+2%	+10%
SO _x	-20%	-100%

Fonte: Kiss *et al.*, 2006,

Pode-se observar nesta tabela, que o uso de biodiesel reduz a emissão de CO, CO₂ e SO_x, para a atmosfera com excepção dos óxidos de nitrogénio. Estes são os principais precursores do ozono troposférico.

Segundo Maa e Hanna 1999, citado por Kiss *et al.*, 2006, o biodiesel é renovável, não tóxico e biodegradável. Devido a estas vantagens ambientais o biodiesel é considerado “combustível verde”.

▪ Aspectos tecnológicos

Diversos métodos de produção de biodiesel vem sendo estudados de modo a otimizar os processos de produção, sendo predominante o processo da transesterificação básica, onde o óleo ou gordura reagem com um álcool (geralmente de cadeia curta) gerando como produtos ésteres e glicerina.

O uso do biodiesel que se encontra dentro das normas de qualidade (especificações), pode ser misturado ao diesel até uma percentagem de 20% v/v, sem necessidade de alterações ou modificações nos motores de ciclo diesel (Tapanes, 2008).

▪ **Aspectos sociais**

Moçambique é um País predominantemente rural. O sector agrícola emprega cerca de 80% da população, com produtividade baixa. A região adequada para a expansão da agricultura situa-se no centro e norte do País, devido as condições agro-ecológicas e a abundância de recursos aquíferos (Econergy, 2008).

Por serem regiões com elevadas taxas de desemprego, o desenvolvimento de actividades relacionadas com a produção de biodiesel, poderão estimular a agricultura familiar, a partir do plantio das matérias-primas, contribuindo para a geração de renda e redução da pobreza.

O uso de biocombustíveis vai ao encontro dos objectivos traçados pelo Ministério da Agricultura (MINAG) que são de ampliar o sector agrícola e gerar fontes emprego (Econergy, 2008).

Segundo o relatório das visitas de campo relativo ao Plano de Acção para a integração do sector familiar no cultivo, processamento, comercialização e uso da *Jatropha*, 2011, o sector familiar produziu cerca de 50 toneladas de semente de *Jatropha*, numa área de 148 hectares. Sendo as províncias de Cabo Delgado e Nampula com 32 e 11 toneladas respectivamente e as províncias de Maputo e Inhambane com 50 e 30 kg respectivamente. Estas sementes são vendidas à um preço que varia de 5 à 30 Mt o quilograma.

▪ **Aspectos económicos**

O biodiesel diversifica a matriz energética e reduz a dependência do petróleo de um país.

Tabela 4 - Peso das Importações de Combustíveis no Total das Importações de Bens, 2005 - 2009 (em USD milhões)

Descrição	2005	2006	2007	2008	2009
Importações Totais de bens - fob	2,242.3	2,648.8	2,811.1	3,643.4	3,243.1
Importações de Combustíveis - fob	237.1	314.3	370.2	574.4	324.4
Peso no Total (%)	10.6	11.9	13.2	15.8	10.0

Fonte: BM/DEE¹

A tabela 4 mostra o peso dos combustíveis, na estrutura de importações do ano 2005 até ao ano 2009. Para um País como Moçambique, o preço do petróleo afecta a factura de importação do País (Mulder *et al.*, 2005).

Para estabelecer comparações entre o custo do biodiesel e do diesel é necessário ter em conta os custos de produção agrícola e industrial do biodiesel. O custo de produção do biodiesel depende do custo da matéria-prima e dos custos do processamento industrial.

A tabela 5 que se segue apresenta os custos de produção do biodiesel.

Tabela 5 - Custos de produção de biodiesel

	Custo da produção agrícola (USD/litro)		Preço do mercado doméstico (USD/litro)		Preço do mercado internacional (USD/litro)	
	Pequena escala	Grande escala	Pequena escala	Grande escala	Pequena escala	Grande escala
Girassol	0.11	0.13	0.29	0.25	1.20	1.18
Jatropha	0.63	0.43	1.18	0.80	-	-
Castor	-	-	0.62	0.42	1.12	1.11
Soja	0.58	0.32	0.35	0.31	0.82	0.81
Copra	-	-	0.48	0.36	0.79	0.78
Palmeira	0.52	0.35	0.77	0.52	0.70	0.69
Algodão	0.10	0.00	0.58	0.45	-	-
Sésamo	0.37	0.31	1.31	0.94	-	-

Fonte: Econergy, 2008

¹ BM – Banco de Moçambique
DEE – Departamento de Estudos Económicos e Estatística

Da tabela 5 pode-se observar que o óleo da *Jatropha*, apresenta custos elevados, relativamente aos outros produtos. Apesar deste facto, em Moçambique as culturas para a produção do biodiesel são a *Jatropha* e o coco (Boletim da República, 2009). Pois acredita-se que o uso de outras matérias como o girassol e a soja, poderão originar um défice do óleo para o consumo humano, pois grandes quantidades poderiam ser usadas para a produção do biodiesel (Tapanes, 2008).

2.6 Matéria-prima para a produção do biodiesel

Todos os óleos e gorduras que contêm triglicéridos, podem ser usados para a produção do biodiesel:

- Óleos e gorduras de origem vegetal
- Óleos e gorduras de origem animal
- Óleos e gorduras residuais

Podem constituir matéria-prima para a produção do biodiesel os óleos das seguintes espécies vegetais: soja, amendoim, coco, *Jatropha Curcas*, girassol, algodão entre outros (Zanette 2010).

Os óleos e gorduras de origem animal, possíveis de serem usados para a produção do biodiesel são: sebo bovino, óleo de peixe, gordura de porco, etc (Tapanes 2008).

Outra fonte de matéria-prima para a produção do biodiesel são os óleos e gorduras residuais que resultam da fritura de produtos alimentares como amêndoas e salgados em restaurantes e cozinhas domésticas, comerciais e industriais (Parente, 2003 citado por Bonometo, 2009).

2.6.1 Óleos

Os óleos resultam da união de três ácidos gordos e uma molécula de glicerol formando um triéster, geralmente chamado por triglicérido ou triacilglicerol (Knothe *et al.*, 2004a).

Os óleos são substâncias insolúveis em água mas solúveis em solventes orgânicos. À temperatura ambiente os óleos caracterizam-se por serem substâncias líquidas. Os triglicéridos (TG) são os principais constituintes dos óleos (> 95%), podem ser simples quando um único tipo de ácidos gordos está presente ou composto quando os ácidos gordos que compõem o triglicérido são diferentes (Figura 1) (Reda e Carneiro, 2007).

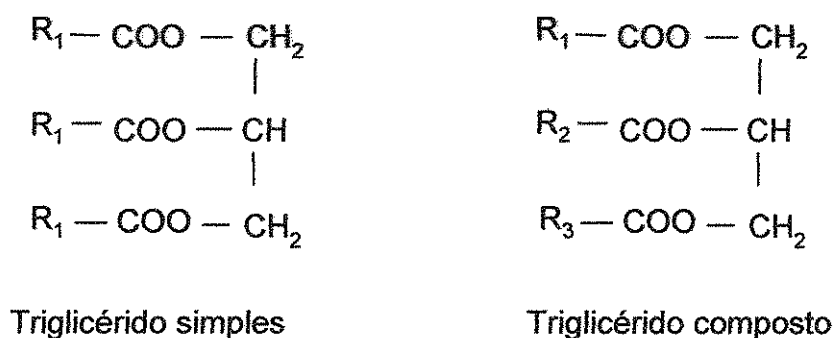


Figura 1 - Representação de um triglicérido

Onde R_1 , R_2 , e R_3 representam uma cadeia alquílica saturada ou insaturada.

Outros constituintes minoritários dos óleos são diglicéridos (DG) e os monoglicéridos (MG). As suas estruturas são:

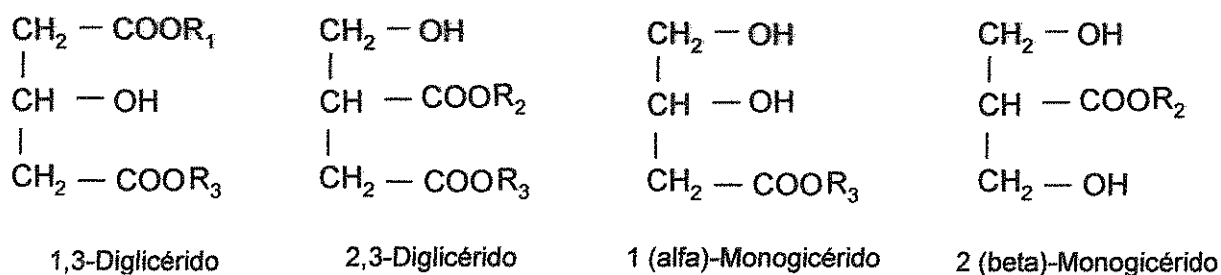


Figura 2 - Estrutura química de Diglicérido e Monoglicérido

Outros componentes são os ácidos gordos livres, fosfatidos, tocoferol, proteínas, esteróide, vitaminas, carotenoides e clorofila (Reda e Carneiro, 2007).

2.6.2 Álcoois

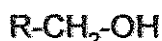
Os álcoois são compostos orgânicos que contêm um ou mais grupos hidroxila (OH) ligados directamente a átomos de carbono saturados. (Feltre, 2004)

O grupo funcional característico é a hidroxila (OH) que se encontra ligado a um átomo do carbono saturado com hibridização sp^3 (Solomons, 2001).

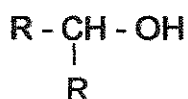
2.6.2.1 Classificação dos álcoois

A classificação dos álcoois baseia-se no grau de substituição do carbono ao qual o grupo hidroxila esta directamente ligado. Os álcoois são classificados em três grupos:

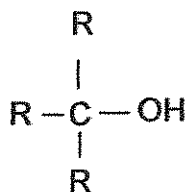
- a) **Álcoois primários** – se o átomo de carbono com o grupo hidroxila tiver apenas um outro átomo de carbono ligado a ele.



- b) **Álcoois secundários** – se o átomo de carbono com o grupo hidroxila tiver dois átomos de carbono ligados a ele (carbono secundário).

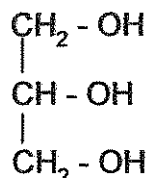


- c) **Álcoois terciários** – se o átomo de carbono com o grupo hidroxila tiver outros três átomos de carbono ligados a ele (carbono terciário).



Outra forma de classificação dos álcoois é a partir do número de hidroxilas:

- a) Monoálcool – quando o álcool possui apenas um grupo hidroxila.
- b) Poliálcool – quando o álcool possui mais de um grupo hidroxila. Um exemplo de um poliálcool é o 1,2,3-propanotriol (glicerol):



O glicerol ou 1,2,3-propanotriol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), é um subproduto da reacção de transesterificação e da reacção de saponificação, que possui grande importância no mercado devido as suas amplas áreas de aplicações: alimentícia, farmacêutica, produção de bebidas, cerâmicas, cosmética, adesivos, etc (Russel, 1994).

2.6.2.2 Reactividade dos álcoois

Os álcoois podem reagir de duas formas: rompendo a ligação O-H ou rompendo a ligação C-OH. Os álcoois são anfóteros, isto é, podem funcionar como ácidos fracos e como bases de Bronsted. (Morrison e Boyd, 2002)

▪ Álcoois como ácidos

O hidrogénio ligado ao oxigénio do álcool que é ácido. As reacções consistem na substituição do átomo de hidrogénio ligado em RO-H. A reacção dos álcoois com bases fortes, assim como com metais reactivos (principalmente alcalinos), resultam na formação de alcóxidos. Estes alcóxidos são produtos estáveis quando mantidos na ausência de água (Constantino, 2005).

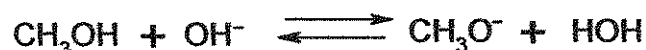


Figura 3 - Reacção de um álcool como ácido

O carácter ácido dos álcoois segue a seguinte ordem de intensidade:



Isso ocorre devido ao efeito indutivo +I do grupo alquil. Quanto mais radicais existirem maior será a densidade electrónica no oxigénio, e mais fortemente ligado estará o hidrogénio (Reush, 1979).

▪ Álcoois como bases

É um dos pares de electrões não ligantes do oxigénio que age como base, isto é, ocorre substituição do grupo hidroxila em R-OH. Um dos exemplos é a reacção do álcool com haletos de hidrogénio para produzir haletos de alquila (Solomons, 2001).

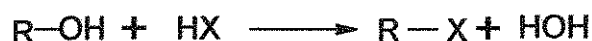


Figura 4 - Reacção de um álcool como base

Onde:

X = Cl, Br ou I

A ordem de reactividade dos haletos de hidrogénio é: HI > HBr > HCl e a ordem de reactividade dos álcoois é:



Para a produção do biodiesel, o metanol tem sido o álcool mais usado, embora os outros álcoois como o etanol, propanol e o butanol possam também ser usados. A tabela 6, mostra algumas propriedades físicas dos álcoois.

Tabela 6 - Propriedades físicas dos álcoois

Nome IUPAC	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)
Metanol	CH ₃ OH	64.7	-97	0.792
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	78.3	-117	0.789
1-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97.2	-126	0.804
2-Propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	82.3	-88	0.786
Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117.7	-90	0.810

Fonte: Solomons, 2001

2.7 Processos de produção do biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por diferentes processos, que consistem na redução do tamanho das moléculas de óleo (triglicerídeos) em moléculas de ésteres obtidos a partir de um determinado álcool a destacar:

2.7.1 Pirólise ou craqueamento térmico

Este processo consiste em submeter o material orgânico a temperaturas elevadas, onde ocorre a quebra da estrutura molecular pela acção do calor na ausência de oxigénio. Esta reacção ocorre a altas temperaturas, acima de 350 °C (Tapanes, 2008).

As primeiras experiências com vista a sintetizar petróleo a partir dos óleos vegetais usando o processo de pirólise, foram realizadas durante a primeira guerra mundial (Ma e Hanna, 1999 citado por Santos, 2007).

Deste processo resultam hidrocarbonetos semelhantes às do petróleo e compostos oxigenados tais como: ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, etc (Tapanes, 2008).

O tamanho das moléculas obtidas depende do tipo de triglicerídeo usado e das reacções consecutivas ao craqueamento (ver figura 5).

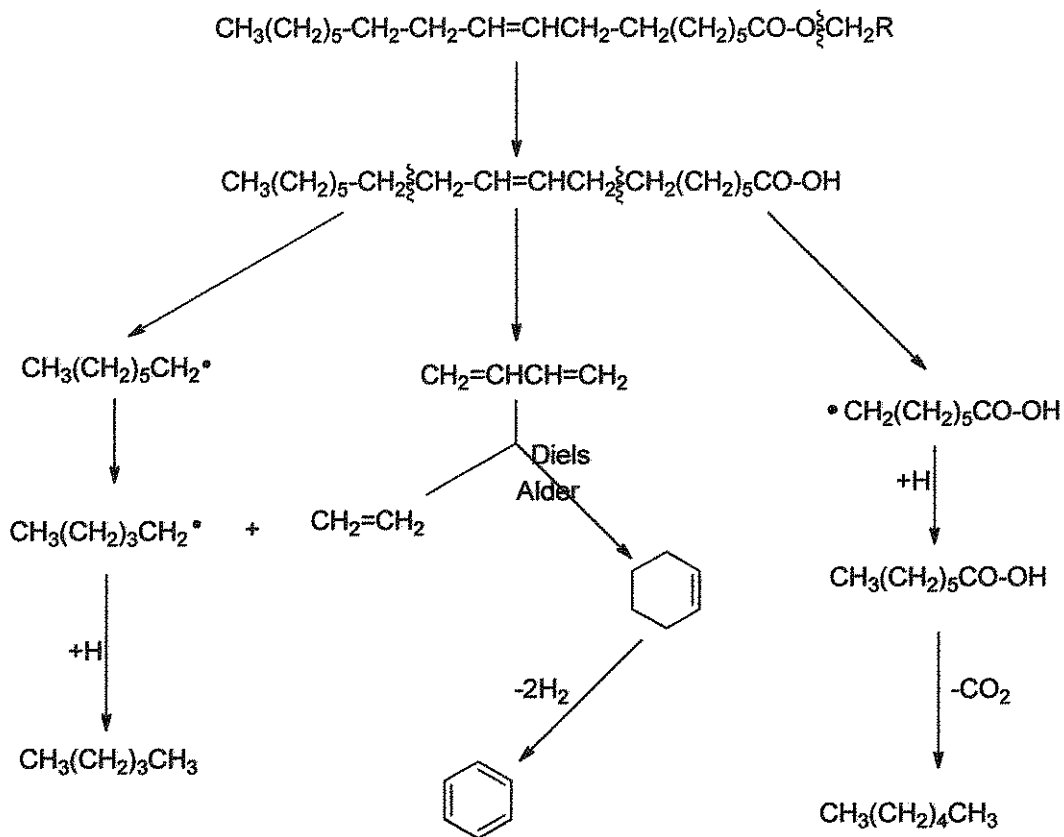


Figura 5 - Reacções que ocorrem no craqueamento térmico do triglicerídeo

A desvantagem deste processo de craqueamento é de exigir um custo elevado de processamento (Ma e Hanna, 1999 citado por Santos, 2007).

2.7.2 Microemulsão

As microemulsões consistem em usar directamente os óleos vegetais em motores Diesel, misturando-os com álcoois como o metanol, etanol, 1-butanol; permitindo a redução da viscosidade do óleo vegetal (Santos, 2007).

A sua utilização é limitada pelo facto de ocorrer combustão incompleta da mistura, e pelo facto de haver formação do depósito de coque (Zang *et al.*, 2003 citado por Ghesti, 2006).

2.7.3 Esterificação

A esterificação é uma reacção química na qual os ácidos carboxílicos presentes no óleo, reagem com um álcool formando ésteres (biodiesel) e água na presença de um catalisador ácido (ver figura 6) (Russel, 1994).

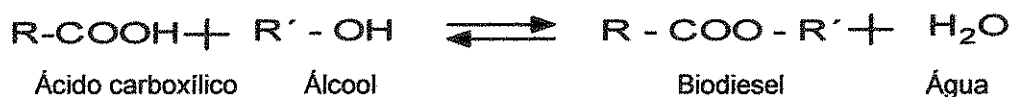


Figura 6 - Reacção de esterificação

Onde R representa um radical alquil cadeia longa entre 16 e 22 átomos de carbono e R' representa um radical alquil de cadeia curta até 4 carbonos, predominando o uso de cadeias de 1 a 2 átomos de carbono (Tapanes, 2008).

Na ausência de um catalisador ácido forte, esta reacção é muito lenta, geralmente usa-se um excesso de álcool para aumentar o rendimento da reacção. Na presença do catalisador ácido o equilíbrio pode ser alcançado em horas. (Solomons, 2001)

Esta reacção pode ser catalisada por catalisadores de ácidos de Bronsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis ou por enzimas (Cardoso, 2008).

O uso de catalisadores homogéneos, como o ácido sulfúrico, gera problemas de toxicidade, dificulta o processo de separação e de reutilização do catalisador, enquanto que os catalisadores heterogéneos podem ser facilmente removidos por um processo de filtração (Vieira, 2005 citado por Tapanes, 2008).

A reacção de esterificação é um processo reversível e o catalisador catalisa tanto a reacção directa assim como a reacção inversa (hidrólise do éster), para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos é geralmente usado um excesso de álcool (Vieira, 2005 citado por Tapanes, 2008).

Este processo é geralmente usado para óleos de elevada acidez (Keim, 1945).

2.7.4 Transesterificação

Para a obtenção do biodiesel, o óleo vegetal ou gordura é submetido a uma reacção química denominada transesterificação (Gerpen, 2004). Na transesterificação, o triglicérido (TG) reage com um álcool de cadeia curta, formando ésteres que constituem o biodiesel e o glicerol (ver figura 7). A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é de 3:1. Devido ao carácter reversível da reacção é adicionado um excesso de álcool de modo a deslocar o equilíbrio da reacção para a formação dos produtos (Knothe, 2005).



Figura 7 - Reacção global da transesterificação

Nesta reacção pode ser empregue a catálise ácida, básica ou enzimática. Para a produção industrial tem sido usada a catálise básica.

Como mostra a figura 8 a transesterificação baseia-se em três etapas consecutivas e reversíveis, formando como produtos intermediários, diglicéridos e monoglicéridos (Freedman et al, 1986):

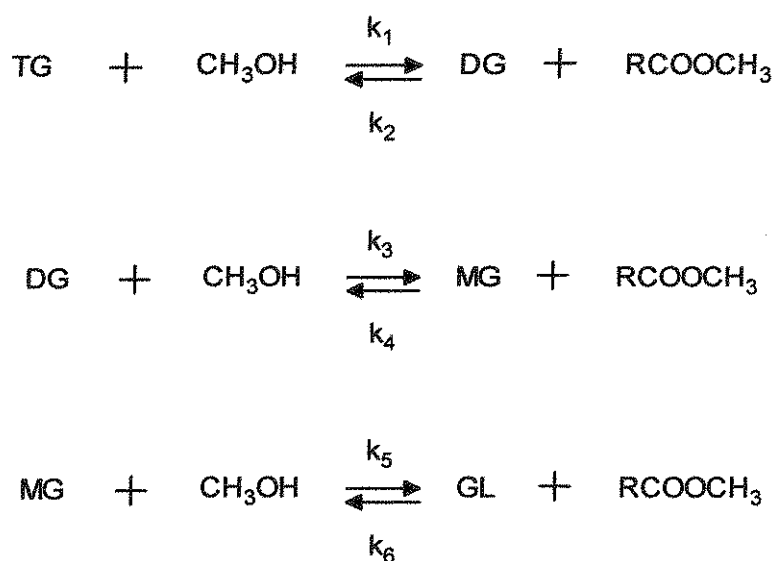


Figura 8 - Reacção de transesterificação por etapas

A figura 9 mostra de forma resumida o processo de produção do biodiesel.

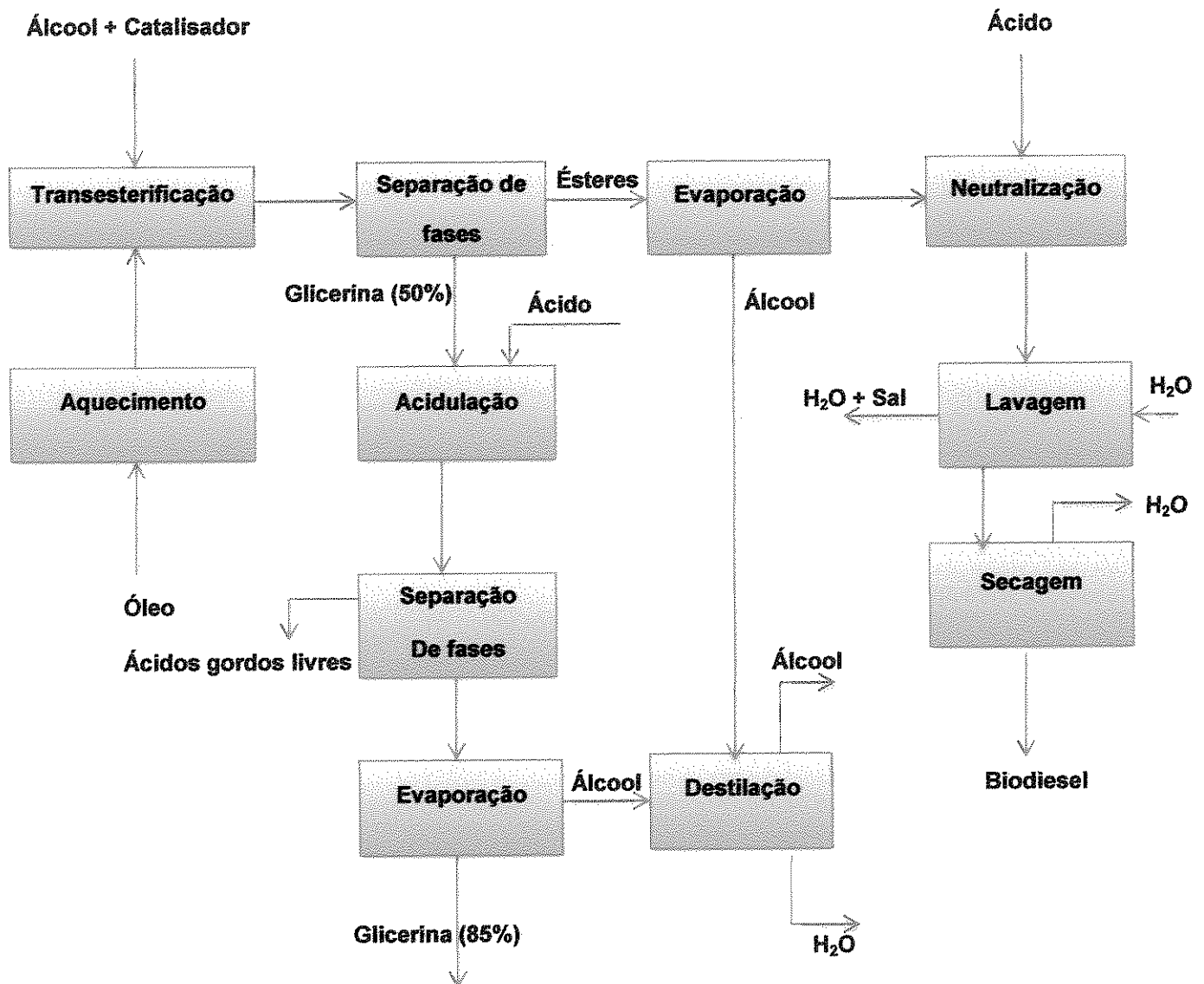


Figura 9 - Etapas de produção do biodiesel (adaptado pela autora, baseado em Knothe et al., 2005)

No esquema acima apresentado ao reactor contendo óleo, é adicionada uma mistura de álcool e catalisador, o sistema é aquecido e agitado durante o tempo da reacção. A temperatura depende do álcool e tipo do catalisador usado. Finalizado o tempo da reacção os produtos são bombeados para um tanque de decantação onde ocorre a separação dos ésteres da glicerina. O excesso de álcool existente na glicerina e nos ésteres é separado através do processo da evaporação. Os ésteres

obtidos são submetidos aos processos de neutralização e lavagem com água e de seguida passam pelo processo de secagem (Knothe *et al.*, 2005).

2.8 Catálise homogénea

O processo catalítico homogéneo é o mais usado na produção industrial do biodiesel. Os catalisadores usados para a catálise básica são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e alcóxido de sódio (Knothe *et al.*, 2004a).

Segundo Zanette 2010, as condições para a catálise básica homogénea mais utilizadas são: razão molar álcool/óleo de 6:1, temperatura na faixa de 50-65°C, tempo de reacção que varia entre 0.5 e 3 horas.

Noureddini e Zhu 1997 estudaram a cinética da transesterificação do óleo de soja, nas seguintes condições: razão álcool/óleo de 6:1, 0.20 %(m/m) (baseado na peso do óleo) catalisador de NaOH, temperatura no intervalo de 60°C, tempo de reacção de 90 minutos, com número de Reynolds igual a 6200 e obtiveram uma conversão de cerca de 90%.

A catálise básica homogénea utiliza menor razão álcool/óleo em relação á catálise ácida e torna o meio reaccional menos corrosivo. A catálise ácida pode também ser usada na reacção de transesterificação, mas por ser uma reacção muito lenta não é usada no processo industrial. Esta catálise é geralmente aplicada para a esterificação dos ácidos gordos. Como catalisadores ácidos são usados o ácido sulfúrico, ácido fosfórico e o carbonato de cálcio. (Knothe *et al.*, 2004a).

2.9 Factores que influenciam a transesterificação

Os principais factores que influenciam directamente na conversão dos ésteres no processo da transesterificação são: qualidade da matéria-prima, tempo de reacção, razão estequiométrica óleo/álcool, tipo e concentração do catalisador, temperatura da reacção e velocidade de agitação (Tapanes, 2008).

▪ Qualidade da matéria-prima

Para a catálise básica todos os reagentes devem ser anidros e o óleo deve possuir um teor de ácidos gordos livres de 1%. Quanto maior for o teor de ácidos gordos e o

teor de humidade menor será a conversão dos ésteres. No caso do teor de ácidos gordos livres no óleo for superior a 1%, este deverá passar por um processo de pré-tratamento de modo a converter os ácidos gordos livres em ésteres antes do início da reacção de transesterificação básica. Um teor elevado de água favorece a formação de sabão, e este causa o aumento da viscosidade e formação de gel, dificultando o processo de separação do glicerol (Knothe *et al.*, 2004a).

▪ **Proporção estequiométrica óleo/álcool**

A relação estequiométrica na reacção de transesterificação é de 1 mol de triglicérido para 3 moles de álcool, e pelo facto desta ser uma reacção de equilíbrio é necessário um excesso de álcool de modo a favorecer a formação dos produtos (Konthe, 2005).

▪ **Tipo e concentração do catalisador**

Os catalisadores afectam directamente no tempo da reacção, quanto maior for a massa do catalisador menor será o tempo da reacção.

Vicente *et al.* (2004) produziram biodiesel pelo método da transesterificação básica a partir do óleo de girassol e metanol. Foram usados 4 tipos de catalisadores: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio. Em todas experiências usou-se 1 % de catalisador em relação a massa do óleo, estas decorreram a 65°C. Os resultados destas experiências encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 - Rendimento de catalisadores

Catalisador	Rendimento (%)
Hidróxido de sódio	86.71
Hidróxido de potássio	91.67
Metóxido de sódio	99.33
Metóxido de potássio	98.46

Destas experiências verificou-se que o metóxido de sódio e o metóxido de potássio apresentam melhores rendimentos. Enquanto o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio apresentam rendimentos mais baixos, pois segundo Vicente *et al.* (2004) o

grupo hidroxila presente nos hidróxidos fez com que ocorresse a reacção de saponificação.

Tapanes (2008), produziu biodiesel a partir do óleo da *Jatropha Curcas L.*, pelo processo da transesterificação, com metanol, KOH, e foram usadas diferentes concentrações de catalisadores. As reacções foram realizadas a 50°C, durante 60 min com proporção estequiométrica álcool:óleo de 6:1 e obteve os seguintes rendimentos.

Tabela 8 - Rendimento dos catalisadores básicos em função da concentração do catalisador

Catalisador	Concentração do catalisador (%)	Rendimento (%)
KOH	0.4	84.07
KOH	0.8	92.14
NaOCH ₃	0.4	90.95
NaOCH ₃	0.8	96.67

Fonte: Tapanes (2008)

Da tabela 8, pode-se observar que o rendimento de uma reacção de transesterificação é favorecido pelo aumento da concentração do catalisador.

▪ Temperatura

Com o aumento da temperatura aumenta a energia média das moléculas em um sistema e o número de colisões efectivas entre elas.

Noureddini e Zhu (1997) realizaram experiências com óleo de soja com as seguintes condições: temperatura 30, 40, 50, 60 e 70°C proporção estequiométrica álcool:óleo de 6:1, concentração do catalisador 0.2% em relação ao peso do óleo e $N_{Re}=3100$. O gráfico 4 mostra os resultados do efeito da temperatura na reacção de transesterificação.

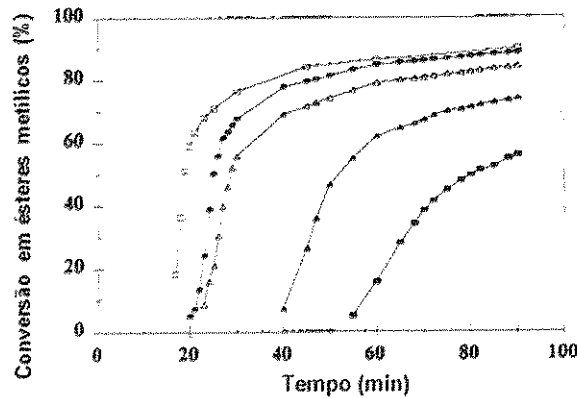


Gráfico 4 - Efeito da temperatura (■) 30°C; (▲) 40°C; (△) 50°C; (●) 60°C; (□) 70°C

Fonte: Noureddini e Zhu (1997)

Deste gráfico, verifica-se que o aumento da temperatura favorece a reacção de transesterificação. Pode-se concluir que quanto maior for a temperatura, maior é a conversão dos triglicéridos em ésteres.

▪ **Velocidade de agitação**

O óleo e o álcool apresentam miscibilidade limitada, por este motivo a agitação é muito importante para promover a sua mistura.

Noureddini e Zhu (1997) avaliaram a influência do efeito da intensidade de agitação (Número de Reynolds = 3100, 6200, 12400). A reacção decorreu a 50°C durante 90 min. Foi usado o óleo de soja e metanol, para a produção do biodiesel, 0.2% de catalisador NaOH, e proporção estequiométrica álcool:óleo de 6:1.

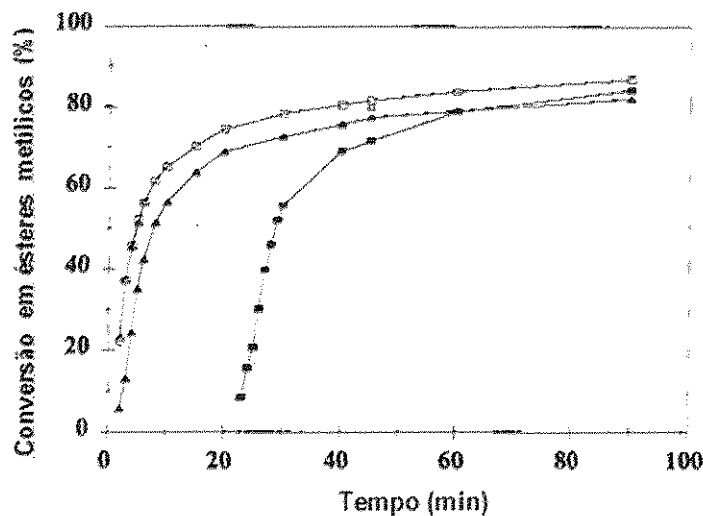


Gráfico 5 - Efeito da intensidade de agitação (■) $N_{Re}=3100$; (▲) $N_{Re}=6200$ (□) $N_{Re}=12400$

Fonte: Noureddini e Zhu (1997)

Do gráfico 5, observa-se que a agitação é fundamental no início da reacção da transesterificação. Com o aumento da intensidade de agitação verifica-se uma rápida formação dos ésteres logo no início da reacção.

▪ Tempo de reacção

Grande parte dos trabalhos na literatura toma o tempo como um factor preponderante no rendimento da reacção. Tapanes (2008), produziu biodiesel a partir do óleo de soja e metanol, com proporção estequiométrica álcool:óleo de 6:1, temperatura constante de 50°C, concentração do catalisador (KOH) de 0.4% em relação ao peso do óleo. Para o tempo de reacção de 30 min, obteve um rendimento de 82,39%, e para o tempo de reacção de 60 min, obteve um rendimento de 84,07.

Do gráfico 4 e gráfico 5, pode-se observar que o tempo exerce influência na conversão dos triglicéridos em ésteres. O tempo da reacção depende da temperatura da reacção e da intensidade de agitação.

2.10 *Jatropha Curcas Lin*

O óleo da *Jatropha* é originário de uma planta arbustiva de crescimento rápido, a *Jatropha Curcas Lin* (ver figura 10a), pertencente à família das euforbiáceas, o seu fruto é uma cápsula com três sementes escuras (figura 10b), lisas, dentro das quais se encontra a amêndoa branca, tenra e rica em óleo usado para a produção do biodiesel (figura 10c) (MINAG, 2008).

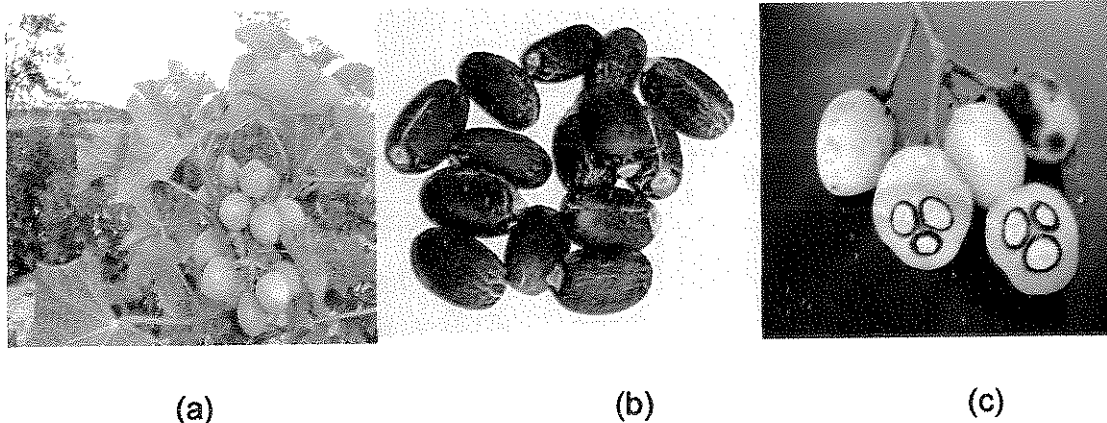


Figura 10 - (a) Planta de *Jatropha Curcas*, (b) sementes da *Jatropha* e (c) Fruto da *Jatropha* com amêndoa branca

A planta produz mudas com facilidade, produz óleo combustível, seu plantio recupera solos degradados, apresenta crescimento rápido, controla erosão, evita a desertificação dos solos e o óleo pode ser usado para a fabricação de tintas e vernizes (MINAG, 2008).

A *Jatropha Curcas Lin* é um arbusto com até 4 metros de altura (MINAG, 2008). O diâmetro do tronco é de cerca de 20 cm (Cortês, 1956 e Arruda et al, 2004 citado por Pereira, 2009).

A *Jatropha Curcas Lin* leva 3 a 4 anos para alcançar a idade produtiva, fase esta, que se estende por mais 40 anos.

A *Jatropha Curcas Lin* encontra-se principalmente distribuída nas regiões tropicais e subtropicais. O seu óleo por ser tóxico, devido a presença dos ésteres de forbol, lectinas, fitatos e de inibidores de tripsina, não é usado para o consumo humano (Ferrari et al, 2009).

As sementes possuem no seu interior uma amêndoa branca e rica em óleo das quais, usando o método de extração por solventes oferece entre 50 e 60% de óleo, e pelo método de extração por trituração e aquecimento da amêndoa oferece cerca de 32 a 35% (Openshaw, 2000; SBRT, 2006 citados por Fernandes, 2010).

A torta desta planta é usada como fertilizante por ser rica em nitrogénio, potássio, fósforo e matéria orgânica (Openshaw, 2000 citado por Correia, 2009).

As vantagens da *Jatropha Curcas Lin* são (MINAG, 2008):

- Cresce e sobrevive com poucos cuidados em solos de baixa fertilidade;
- É uma planta de fácil propagação;
- O bagaço pode ser usado como adubo orgânico e fertilizante;
- Aumento da renda para os produtores rurais;
- As sementes são tóxicas, e não são levadas por pássaros ou animais;

Segundo MINAG (2008) as desvantagens da *Jatropha Curcas Lin*, são:

- Baixa resistência ao frio;
- Má qualidade da madeira;
- Sementes tóxicas;

- O bagaço não pode ser usado para a alimentação de animais, devido as suas propriedades tóxicas.

Em relação as outras plantas como soja e girassol, a *Jatropha Curcas L.* possui as seguintes vantagens (MINAG, 2008):

- O óleo apresenta menor teor de fósforo, que pode originar problemas de entupimento de filtros.
- O óleo possui melhor estabilidade oxidativa.
- As sementes podem ser armazenadas por longos períodos de tempo.

2.10.1 Produtividade

A produtividade da *Jatropha Curcas Lin* é afectada pela distribuição irregular das chuvas, e pela acção prolongada dos ventos na época da floração. O rendimento das sementes por pé é determinado pelas condições edafo-climáticas (MINAG, 2008).

O rendimento das sementes da *Jatropha Curcas Lin* pode atingir 9.6 ton/ha nos casos de três colheitas por ano. Os cálculos resultam do facto de que ao compasso de 2x3 metros o hectare ter 1600 árvores. A uma produção de 2 kg por colheita e por árvore, corresponderia a uma produção de 6 kg/árvore/ano (MINAG, 2008).

Estudos feitos por Teixeira 1987, mostram que o óleo de *Jatropha* tem um teor em ácido palmítico de 15 a 17%, ácido oleico de 30 a 33%, ácido linoleico de 42 a 52%, estas composições variam em função da localidade, de onde é obtido o óleo

Capítulo 3 – Parte Experimental

3.1 Metodologia

No presente trabalho produziu-se biodiesel pelo processo de transesterificação (básica e ácida). Em todas experiências foi usada uma percentagem mássica de 1% de catalisador em relação ao peso do óleo, proporção estequiométrica álcool:óleo de 6:1, temperatura de 60°C, para a catálise básica e 90°C para a catálise ácida. O tempo da reacção foi de 2 h e 6 h, para a catálise básica e ácida respectivamente. A transesterificação básica para KOH, foi realizada para óleo com índice de acidez de 8.9 e 1.9 mg KOH/g de óleo. O peso molecular do óleo da *Jatropha Curcas Lin* assumido neste trabalho é de 870g/mol, valor este que foi encontrado nos estudos do óleo da *Jatropha Curcas Lin*, por Semedo (2011), que avaliou a utilização de sementes de *Jatropha Curcas Lin*, provenientes de Cabo Verde para a produção do biodiesel. A partir da glicerina obtida no processo da transesterificação, produziu-se sabão de glicerina.

3.2 Descrição do aparelho

O aparelho usado para a produção do biodiesel, consistiu de um reactor de vidro de um volume de 600 mL, com uma camisa de circulação de água. O aquecimento da reacção foi promovido pelo Banho-Maria que possuía uma precisão de 0.1, e para controle de temperatura da reacção foi usado um termopar, este apresentava uma precisão de 0.1. A figura 11, mostra os aparelhos usados na reacção de transesterificação.

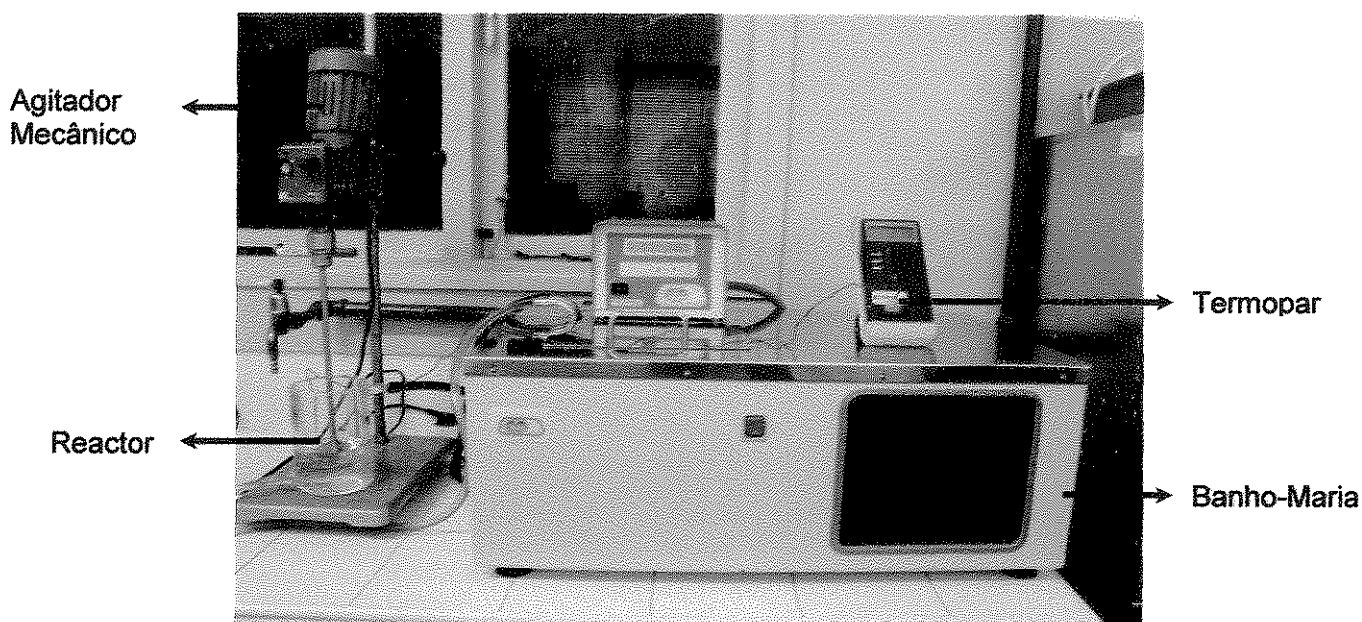


Figura 11 - Aparelhos usados na reacção de transesterificação

Outros aparelhos usados na produção do biodiesel foram: balança analítica, placa de aquecimento, agitador magnético, copos de precipitação de 80, 100 e 500mL, uma estufa, um condensador de refluxo, dois funis de decantação de 250 mL e 500 mL, uma proveta e uma pipeta.

3.3 Matéria-prima para a produção do biodiesel

Foram usados produtos da marca *Rochelle Chemicals*.

Reagentes:

- Óleo de *Jatropha Curcas Lin* proveniente da ADPP Bilibiza na Província de Cabo Delgado.
- Metanol (grau de pureza 99.9%)
- Etanol (grau de pureza 99.9%)
- Propanol-2 (grau de pureza 99.7%)

Catalisadores:

- Hidróxido de sódio (grau de pureza 99%)

- Hidróxido de potássio (grau de pureza 85%)
- Ácido sulfúrico (concentrado)

Neutralizador:

- Ácido sulfúrico

3.4 Determinação das propriedades físico-químicas do óleo

As propriedades físico-químicas do óleo da *Jatropha Curcas Lin* usado neste trabalho encontram-se resumidas na seguinte tabela:

Tabela 9 - Propriedades físico- químicas do óleo da *Jatropha Curcas Lin*

Propriedades	Valor	Unidades
Ácidos gordos livres	4.3	% Oleico
Densidade à 26°C	0.9497	g/cm ³
Índice de acidez	8.9	mg KOH/g óleo
Índice de peróxido	2.0	meq/kg
Índice de saponificação	372±1.1023	mg KOH/g óleo
Teor de cinzas	0.0122	%(m/m)
Teor de humidade	0.0431	%(m/m)
Viscosidade a 40 °C	0.0340	Pa.s

Como pode-se verificar na tabela 9, o óleo da *Jatropha Curcas Lin* usado neste trabalho apresenta índice de acidez muito elevado (8.9 mg KOH/g de amostra) para produzir o biodiesel através da catálise básica como recomenda a literatura para a catálise básica o óleo deve possuir um índice de acidez abaixo de 2 mg KOH/g de amostra (Moura, 2008), para reduzir esta acidez o óleo passou por um processo de neutralização (Figura 12).



Figura 12 - Reacção de neutralização

3.5 Neutralização do óleo da *Jatropha Curcas Lin*

Processo de neutralização

O processo da neutralização do óleo da *Jatropha Curcas Lin*, consistiu na adição de 123 mL da solução de hidróxido de sódio 2 N ao óleo após o seu aquecimento à temperatura de 60°C. A figura 13 mostra as etapas do processo de neutralização seguidas neste trabalho.

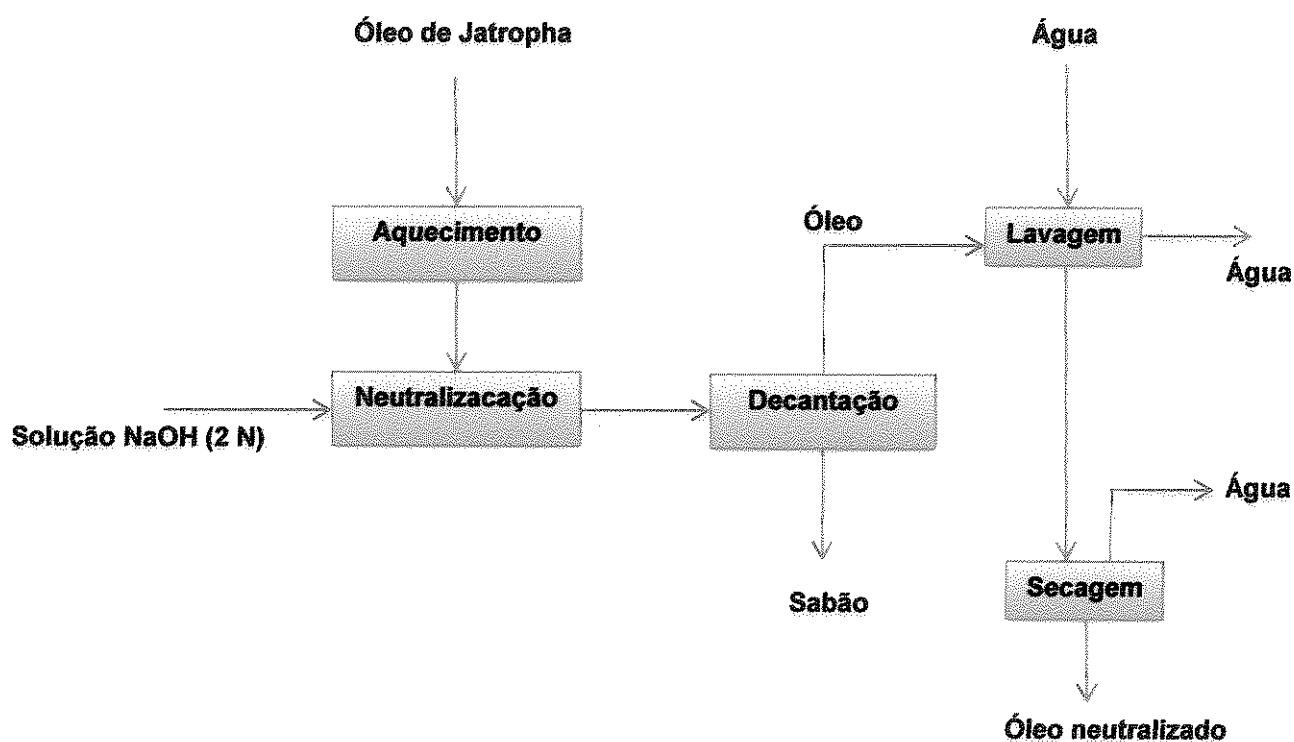


Figura 13 - Etapas do processo de neutralização do óleo

A reacção foi mantida sob agitação (180 rpm) durante 5 min e deixou-se a decantar, onde verificou-se a separação do óleo e do sabão. Depois de se ter separado o óleo, este foi submetido ao processo de lavagem, com vista a remover restos de sabão existentes. Neste processo foi usada água destilada entre 80 e 90°C, onde para cada lavagem foram usados 20 mL de água para cada 100 mL de óleo. Foram feitas 12 lavagens no óleo, após cada lavagem a mistura óleo-água foi deixada a decantar, para a separação de fases entre o óleo e a água de lavagem. Seguiu-se a secagem

do óleo. Este foi colocado em uma estufa à 105°C, durante 2 horas, de modo a evaporar a água existente no óleo.

Após a neutralização do óleo, observou-se que este sofreu uma clarificação parcial (ver figura 14). No anexo 1 encontra-se o balanço geral para o processo de neutralização do óleo.

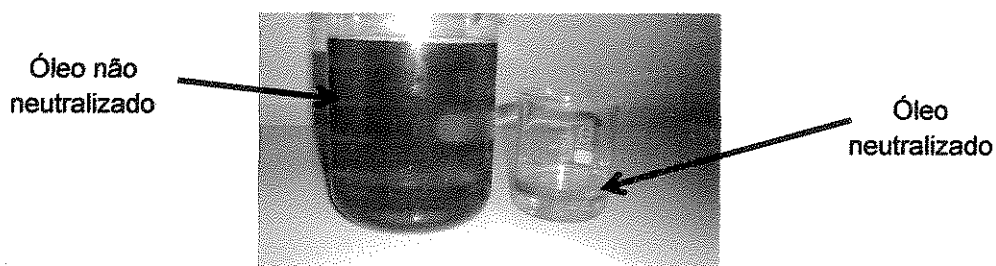


Figura 14 - Óleo de Jatropha Curcas Lin não neutralizado e neutralizado

Propriedades do óleo neutralizado:

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do óleo neutralizado

Propriedades	Valor	Unidade
Índice de acidez	1.9±0.1	mg KOH/g óleo
Teor de humidade	1.2833±0.1482	%(m/m)

A neutralização permitiu a redução do índice de acidez (8.9 para 1.9 mg KOH/g óleo), mas o teor de humidade sofreu um aumento, o que poderá dificultar a reacção de transesterificação básica originando a formação de sabão.

3.6 Reacção de transesterificação

Planeamento experimental

A tabela 11 apresenta as experiências que serão realizadas no presente trabalho.

Tabela 11 - Planeamento experimental

Experiência	Álcool	Catalisador	Óleo
1	Metanol	NaOH	Neutralizado
2	Etanol	NaOH	Neutralizado
3	Propanol-2	NaOH	Neutralizado
4	Metanol	KOH	Neutralizado
5	Etanol	KOH	Neutralizado
6	Propanol-2	KOH	Neutralizado
7	Metanol	KOH	Não neutralizado
8	Etanol	KOH	Não neutralizado
9	Propanol-2	KOH	Não neutralizado
10	Metanol	H ₂ SO ₄	Não neutralizado
11	Etanol	H ₂ SO ₄	Não neutralizado
12	Propanol-2	H ₂ SO ₄	Não neutralizado

3.6.1 Transesterificação básica

A figura que se segue, descreve as etapas seguidas na produção do biodiesel.

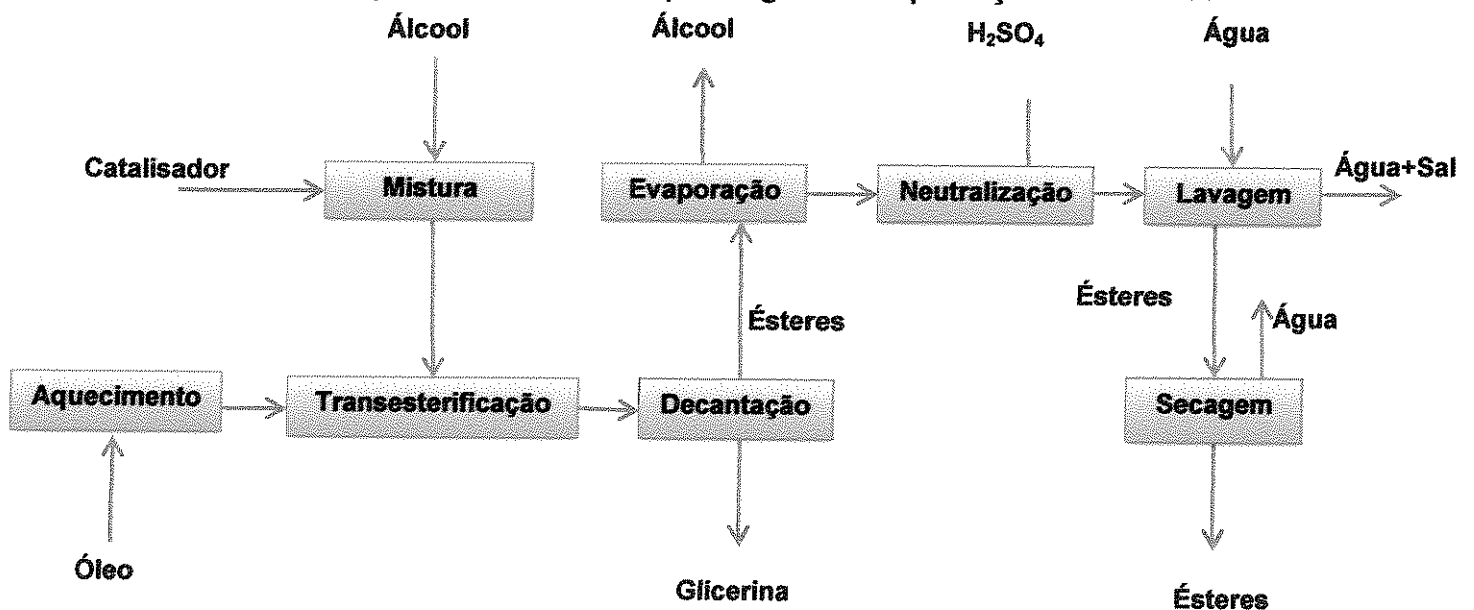


Figura 15 - Etapas da produção do biodiesel

Procedimento

Inicialmente o óleo foi aquecido até 60°C (figura 16), e de seguida foi adicionada a mistura álcool + catalisador (NaOH ou KOH).

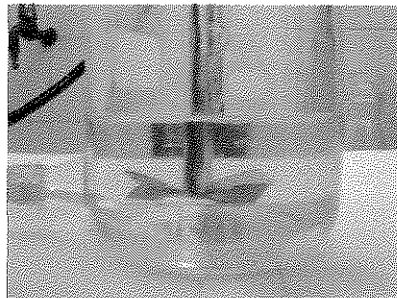


Figura 16 - Óleo de Jatropha à temperatura de 60°C

Após 2 horas de reacção, e sob agitação de 240 rpm, o produto final foi colocado em um funil de decantação para a separação de fases durante 15 horas.

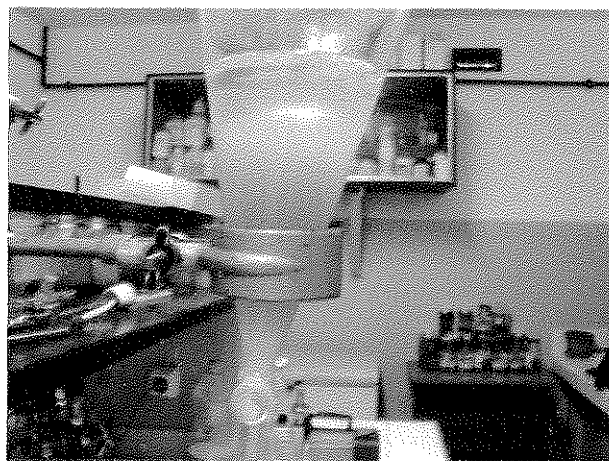


Figura 17 - Separação de fases entre a glicerina e o biodiesel

Depois de verificar-se a separação de fases entre a glicerina e o biodiesel, este último foi submetido a destilação, para a evaporação do álcool. Seguiu a etapa de neutralização onde foi adicionado o ácido sulfúrico para neutralizar o catalisador básico. De seguida o biodiesel foi lavado 3 à 4 vezes com água quente (90-95°C), que correspondia a 20 %(v/v) do biodiesel obtido (figura 18).

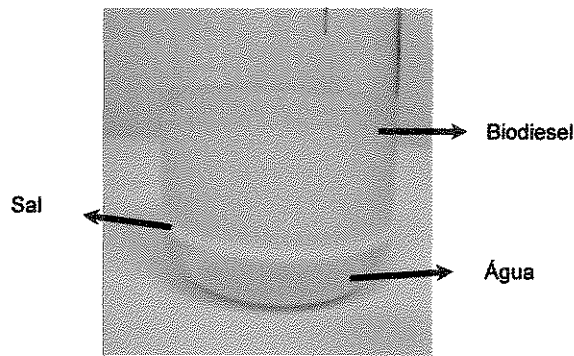


Figura 18 - Purificação do biodiesel

O processo foi finalizado, levando o biodiesel a secar em uma estufa a 105°C durante 45 minutos. Os ésteres obtidos foram submetidos à determinação das propriedades físico-químicas.

Resultados

Experiência 1: Produção biodiesel a partir do óleo neutralizado, metanol e hidróxido de sódio.

Tabela 12 - Quantidades usadas na experiência 1

Reagentes	Óleo de Jatropha	155.5 g	170 mL
	Metanol	34.7 g	44 mL
Catalisador	Hidróxido de sódio	1.6 g	

Esta reacção, resultou na formação de sabão (figura 19), que se verificou nitidamente 1 hora depois do início da reacção.



Figura 19 - Sabão formado a partir do óleo de *Jatropha*, metanol e NaOH

Experiência 2: Produção biodiesel a partir do óleo neutralizado, etanol e hidróxido de sódio

Tabela 13 - Quantidades usados na experiência 2

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	155.5 g	170 mL
	Etanol	49.6 g	64 mL
Catalisador	Hidróxido de sódio	1.6 g	

Verificou-se a formação de sabão (figura 20), em aproximadamente 20 minutos depois do início da reacção.

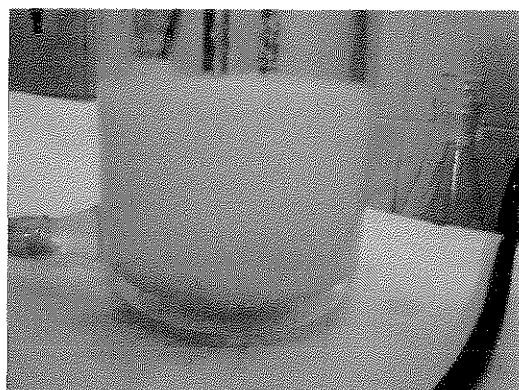


Figura 20 - Sabão formado a partir do óleo de *Jatropha*, etanol e NaOH

Experiência 3: Produção biodiesel a partir do óleo neutralizado, Propanol-2 e hidróxido de sódio

Tabela 14 - Quantidades usadas na experiência 3

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	155.5 g	170 mL
	Propanol-2	64.6 g	83 mL
Catalisador	Hidróxido de sódio	1.6 g	

Verificou-se a formação de sabão, logo após a adição da mistura propanol-2 e NaOH.

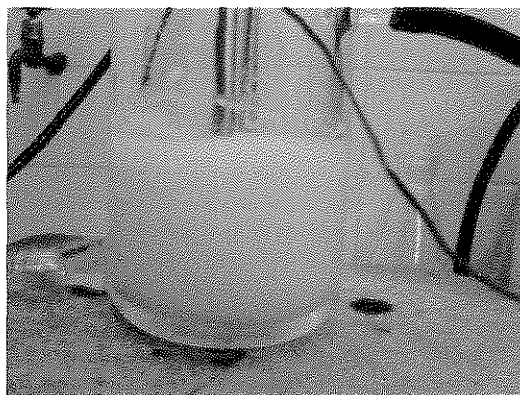


Figura 21 - Sabão formado a partir de óleo de *Jatropha*, propanol-2 e NaOH

Experiência 4: Produção biodiesel a partir do óleo neutralizado, metanol e hidróxido de potássio

Tabela 15 - Quantidades usadas na experiência 4

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	155.5 g	170 mL
	Metanol	34.4 g	44 mL
Catalisador	Hidróxido de potássio	1.8 g	
Neutralizador	Ácido sulfúrico	1.3 g	1 mL

Desta reacção após 2 horas de agitação resultou na formação de duas fases distintas o biodiesel a fase mais clara e a glicerina a fase mais escura (figura 22).

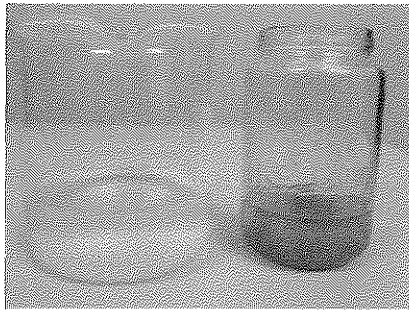


Figura 22 - Biodiesel e glicerina formados a partir de óleo de *Jatropha* neutralizado, metanol e KOH

Verificou-se que quando exposto ao ar, o biodiesel absorvia humidade e ficava turvo. Foi submetido a uma segunda secagem onde depois de 20 minutos verificou-se uma mudança na coloração, de amarelo claro para amarelo dourado (figura 23).

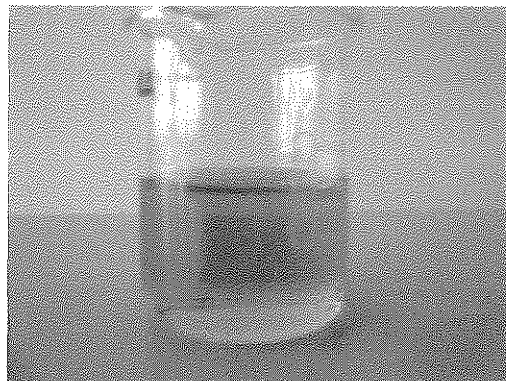


Figura 23 - Biodiesel formado a partir de óleo de *Jatropha* neutralizado, metanol e KOH após segunda secagem

Experiência 5: Produção biodiesel a partir do óleo neutralizado, etanol e hidróxido de potássio

Tabela 16 - Quantidades usadas na experiência 5

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	155.5 g	170 mL
	Etanol	49.4 g	64 mL
Catalisador	Hidróxido de potássio	1.8 g	

Após o fim da reacção não se verificou nenhuma separação de fases, a mistura apresentava-se límpida o que significa que a reacção foi incompleta, ao fim de 5 dias verificou-se o aparecimento de partículas dispersas na mistura (emulsões), que

depois depositavam-se no fundo do funil de decantação, como mostra a figura que se segue.



Figura 24 - Emulsão formada a partir do óleo de *Jatropha*, etanol e KOH

Experiência 6: Produção biodiesel a partir do óleo neutralizado, propanol-2 e hidróxido de potássio

Tabela 17 - Quantidades usadas na experiência 6

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	155.5 g	170 mL
	Propanol-2	64.5 g	83 mL
Catalisador	Hidróxido de potássio	1.8 g	

Esta reacção resultou na formação de sabão, logo após a adição da mistura propanol-2 e hidróxido de potássio.



Figura 25 - Sabão formado a partir do óleo de *Jatropha* neutralizado, propanol-2 e KOH

Experiência 7: Produção biodiesel a partir do óleo não neutralizado, metanol e hidróxido de potássio

Tabela 18 - Quantidades usadas na experiência 7

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	334 g	370 mL
	Metanol	49.4 g	95 mL
Catalisador	Hidróxido de potássio	3.9 g	
Neutralizador	Ácido sulfúrico	2.8 g	2 ml

Nesta reacção foi possível produzir biodiesel com óleo não neutralizado, pois no fim da reacção verificou-se a separação de fases entre o biodiesel (figura 26) e a glicerina.

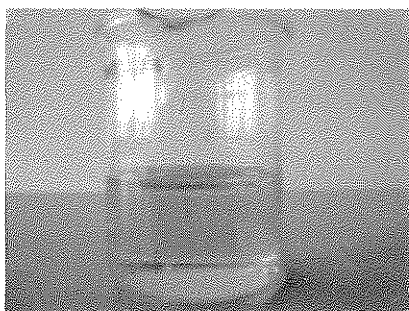


Figura 26 - Biodiesel formado a partir do óleo de *Jatropha*, metanol e KOH

Experiência 8: Produção biodiesel a partir do óleo não neutralizado, etanol e hidróxido de potássio

Tabela 19 - Quantidades usadas na experiência 8

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	334 g	370 mL
	Etanol	106.1 g	138 mL
Catalisador	Hidróxido de potássio	4.0 g	

No fim da reacção verificou-se que esta havia formado emulsões (figura 27).

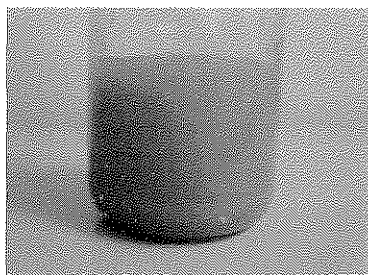


Figura 27 - Emulsão formado a partir do óleo de *Jatropha*, etanol e KOH

Experiência 9: Produção do biodiesel a partir do óleo não neutralizado, propanol-2 e hidróxido de potássio

Tabela 20 - Quantidades usadas na experiência 9

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	334 g	370 mL
	Propanol-2	138.4 g	178 mL
Catalisador	Hidróxido de potássio	4.0 g	

Esta experiência resultou na formação de sabão como mostra a figura 28.

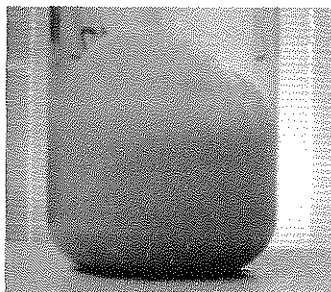


Figura 28 - Sabão formado a partir do óleo de *Jatropha*, propanol-2 e KOH

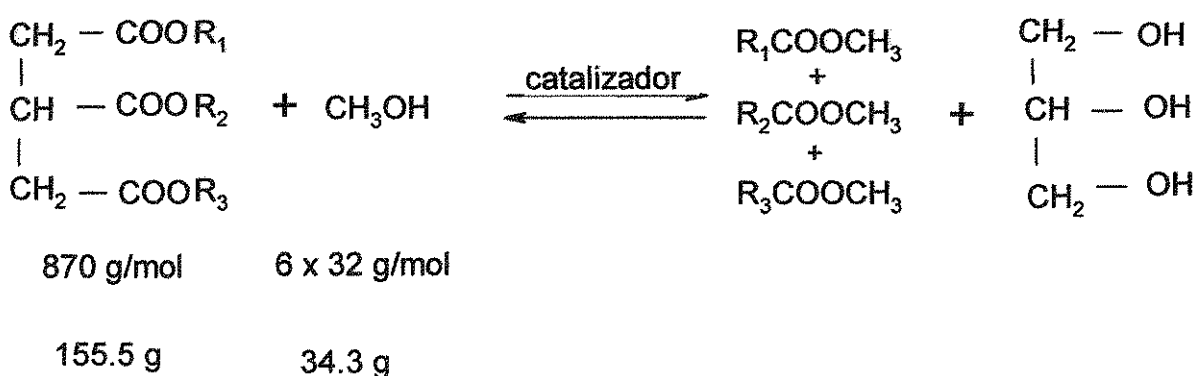
Discussão dos resultados

Na transesterificação básica, a maior parte das reacções resultaram na formação de sabão como era previsto por Knothe (2004). O elevado índice de acidez no óleo não neutralizado e o elevado teor de humidade no óleo neutralizado favoreceram a formação de sabão. Segundo Moura (2008), o óleo para a produção do biodiesel deve ter uma humidade abaixo de 0.5 %(m/m) e índice de acidez abaixo de 2.0 mg KOH/g de óleo. Nestas experiências pode-se verificar que a mistura de hidróxido de potássio e metanol, produziu melhores resultados em termos de formação de biodiesel, tanto para o óleo neutralizado assim como para o óleo não neutralizado. Pode-se ainda verificar que o tamanho da cadeia do álcool tem influência na produção do biodiesel.

Cálculo das quantidades de reagentes

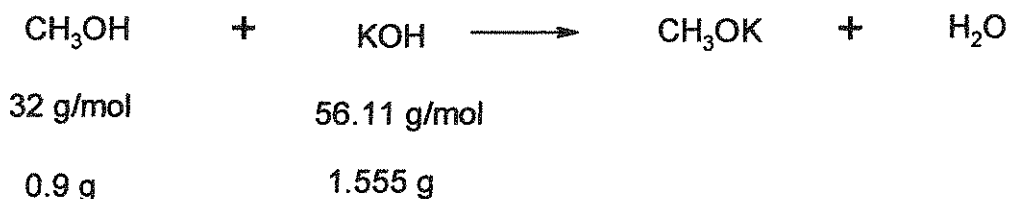
A transesterificação é uma reacção de equilíbrio, onde o óleo e o álcool reagem e formam ésteres e glicerina. A estequiometria da reacção é de 1:3 (óleo:álcool). Para deslocar este equilíbrio no sentido da formação dos produtos, é necessário usar um excesso de álcool. Neste trabalho foi usada uma relação estequiométrica óleo:álcool de 1:6.

Exemplo:



A razão molar 1:6 (óleo:álcool), corresponde a 155.5 g do óleo e 34.3 g do metanol.

No caso de KOH (pureza 85%) ser o catalisador, e ser usado 1 %(m/m) em relação a massa do óleo a mistura metanol e KOH resultará na formação do metóxido de potássio e água como mostra a reacção:

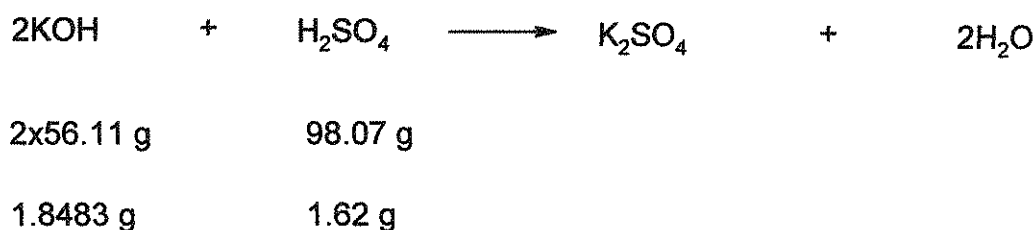


Para a razão molar óleo:metanol 1:6, 0.9 gramas de metanol reagem com hidróxido de potássio para formar metóxido e água e 33.4 gramas (34.3-0.9), participam na reacção de transesterificação.

Os balanços volumétricos para cada experiência encontram-se no anexo 1.

Neutralização do catalisador

O processo de neutralização tem como objectivo retirar a base usada como catalisador, introduzindo no biodiesel um ácido, neste caso foi usado o ácido sulfúrico.



Como mostra a reacção acima, no processo da transesterificação o catalisador é perdido.

Recuperação do álcool

Em todas as experiências não se verificou a evaporação do álcool durante a destilação dos ésteres. Foi usado um condensador para a destilação do álcool, temperatura de 70°C, durante 45 min. Este processo tem como objectivo retirar o álcool remanescente do processo da transesterificação.

Lavagem do biodiesel

A lavagem do biodiesel tem como finalidade a remoção das impurezas que se encontram no biodiesel, tais como: o álcool em excesso, a glicerina residual e catalisador (Moura, 2008). A figura que se segue mostra as lavagens feitas no biodiesel.

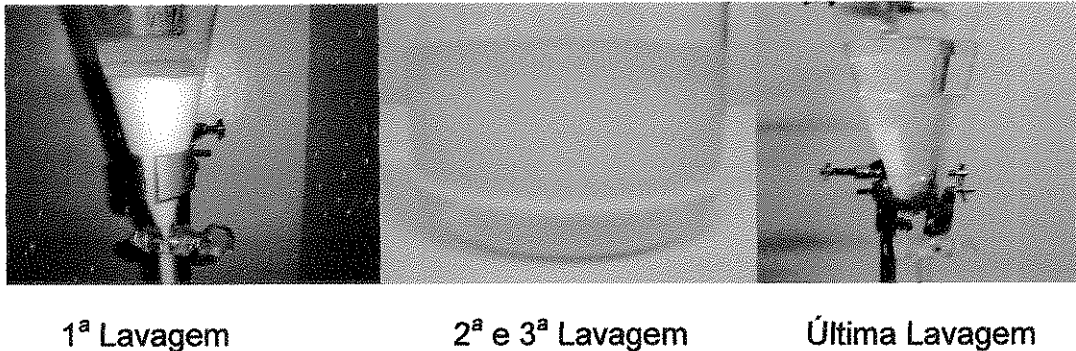


Figura 29 - Lavagem do biodiesel

A figura 29, mostra a lavagem do biodiesel, após o processo da neutralização com ácido sulfúrico. Onde verificou-se a formação de uma camada branca. Esta camada branca indica que o catalisador foi neutralizado tendo formado o sulfato de potássio. O sulfato de potássio pode ser usado como fertilizante de solos.

O número de lavagens depende do pH da água de lavagem do biodiesel, se este estiver próximo ao pH da água (7), mostra que as impurezas foram removidas do biodiesel e que pode-se cessar a lavagem do biodiesel (Moura, 2008).

Secagem do biodiesel

A secagem consiste na retirada da água no biodiesel. Segundo Voltz (2009), a retirada de compostos voláteis, como a água requer o uso de sistemas que funcionam a vácuo e temperaturas controladas. Neste trabalho a secagem não foi feita em uma estufa a vácuo, facto que pode ter contribuído para alterações das propriedades do óleo neutralizado e do biodiesel.

3.7 Transesterificação ácida

Para a conversão dos triglicéridos em ésteres, aplicando a catálise ácida, o óleo de *Jatropha Curcas Lin* não foi neutralizado.

Procedimento

O óleo foi introduzido no reactor e aquecido até 90°C, e de seguida foi adicionada a mistura do álcool com o H₂SO₄ e agitou-se a 240 rpm, durante 6 horas (figura 30).

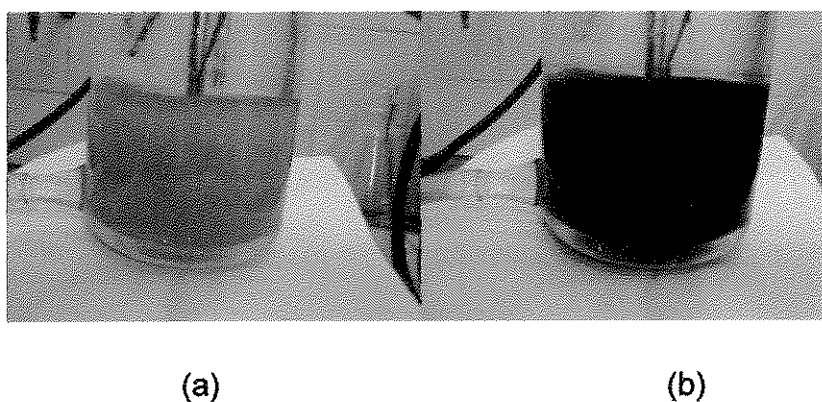


Figura 30 - Reacção de transesterificação ácida, início (a), fim da reacção (b)

Finalizada a reacção, esta foi colocada a decantar durante 15 horas. Após a destilação dos ésteres, estes foram submetidos à lavagens (8-12) com cerca de 20%(v/v) do biodiesel (figura 31), de modo a retirar-se o catalisador e o álcool em excesso.

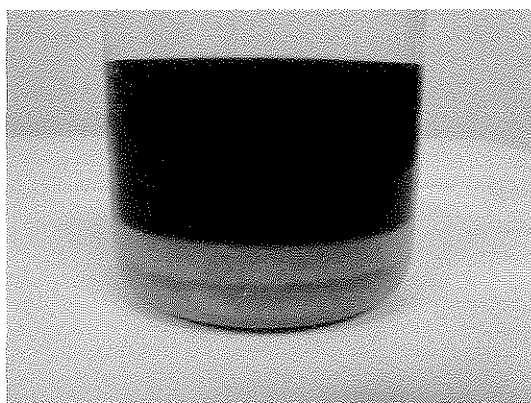


Figura 31 - Separação de fases na catálise ácida após primeira lavagem

Depois foi colocado a secar a 105°C em uma estufa durante 2 à 3 horas e por fim o produto foi submetido a determinação das propriedades físico-químicas.

Resultados

Experiência 10: Produção biodiesel a partir do óleo não neutralizado, metanol e ácido sulfúrico

Tabela 21 - Quantidades usadas na experiência 10

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	184.5 g	200 mL
	Metanol	40.8 g	53 mL
Catalisador	Ácido sulfúrico	1.9 g	

Nesta reacção, verificou-se o rápido escurecimento dos reagentes no reactor, logo após a adição da mistura metanol/ácido sulfúrico. Depois de sucessivas lavagens (12) com água destilada e secagem na estufa foi obtido o biodiesel que se encontra ilustrado na figura 32.



Figura 32 - Biodiesel formado a partir do óleo de *Jatropha*, metanol e ácido sulfúrico

Experiência 11: Produção biodiesel a partir do óleo não neutralizado, etanol e ácido sulfúrico

Tabela 22 - Quantidades usadas na experiência 11

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	184.5 g	200 mL
	Etanol	58.4 g	75 mL
Catalisador	Ácido sulfúrico	1.8 g	

O escurecimento da reacção verificou-se após 20 minutos depois da adição de etanol/ácido sulfúrico. Foram feitas 8 lavagens e foi obtido o biodiesel que se encontra ilustrado na figura 33.



Figura 33 - Biodiesel formado a partir do óleo de *Jatropha*, etanol e ácido sulfúrico

Experiência 12: Produção biodiesel a partir do óleo não neutralizado, propanol-2 e ácido sulfúrico

Tabela 23 - Quantidades usadas na experiência 12

Reagentes	Óleo de <i>Jatropha</i>	184.5 g	200 mL
	Propanol-2	76.4 g	98 mL
Catalisador	Ácido sulfúrico	1.8 g	

O escurecimento da reacção neste ensaio também foi verificado depois de 20 minutos da adição da mistura propanol-2 e ácido sulfúrico. No processo de purificação foram feitas 8 lavagens e obteve-se o biodiesel que se encontra ilustrado na figura 34.

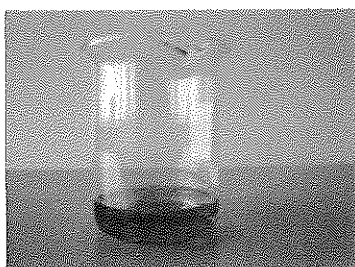


Figura 34 - Biodiesel formado a partir do óleo de *Jatropha*, propanol-2 e ácido sulfúrico

Discussão de resultados

Nas experiências realizadas verificou-se que o catalisador ácido (H_2SO_4), não favorece a formação de sabão. Segundo Morrison, a catálise ácida possibilita a formação de duas reacções: a esterificação e a transesterificação, ou seja os ácidos gordos livres presentes no óleo sofrem o processo de esterificação.



A esterificação possibilita a transformação dos ácidos gordos livres em ésteres.

Durante as experiências verificou-se que a mistura óleo, catalisador e álcool, tornava-se cada vez mais escura, este facto tem a ver com o processo de carbonização do ácido sulfúrico, tendo sido mais rápido na reacção do óleo com o metanol.

Pelo facto do ácido sulfúrico ser miscível com água, a retirada do catalisador é feita somente com lavagens com água (Völtz, 2009).

Não foi possível verificar a formação da glicerina neste processo, o que já era esperado, pois segundo a literatura a transesterificação ácida exige uma proporção estequiométrica álcool:óleo muito elevada acima de 20:1, e temperatura acima dos 90°C (Semedo, 2011).

Segundo Völtz (2009) o uso de catalisadores ácidos favorece a reacção de esterificação dos ácidos gordos. Völtz (2009), produziu biodiesel a partir de óleos de elevada acidez. No seu estudo usou o óleo de soja e obteve os seguintes rendimentos:

Tabela 24 - Resultados obtidos na esterificação por Voltz

Índice de acidez (mg (KOH/g amostra)	Temperatura	%H ₂ SO ₄	Proporção estequiométrica óleo:álcool	Rendimento (%)
4.72	60	0.5	1:6	97.58
3.40	80	0.5	1:6	99.54
6.36	60	0.5	1:9	99.63
2.01	60	1	1:9	99.16
2.37	80	1	1:9	99.19

Fonte: Voltz (2009)

O rendimento foi calculado tendo em conta que somente os ácidos gordos presentes no óleo de soja reagiram e que os triglicéridos não reagiram.

O tempo da reacção das experiências foi de 2 horas. Estes resultados mostram que o uso do ácido sulfúrico como catalisador favorece a produção de biodiesel a partir de óleos de elevada acidez, pois os rendimentos obtidos em quase todas as experiências encontram-se próximas de 100%.

Lavagem do biodiesel

Devido ao efeito de carbonização, verificou-se um maior gasto de água, isto é, maior número de lavagens (8-12) em relação à catálise básica. As lavagens foram feitas até que a coloração da água ficasse incolor.

Secagem do biodiesel

Após a lavagem dos ésteres, estes encontravam-se muito turvos, motivo pelo qual o tempo de secagem para a transesterificação ácida foi mais longo (2 a 3 horas) em relação em transesterificação básica.

3.8 Determinação das propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel

As análises para a caracterização físico-química do óleo e do biodiesel foram: densidade, índice de acidez (I.A), índice de peróxido, índice de saponificação, teor de cinzas, teor de humidade e viscosidade dinâmica.

3.8.1 Densidade a 26°C

A densidade representa a quantidade de massa que está presente em um determinado volume. Ver resultados de cada amostra no anexo 2, item 2.2.

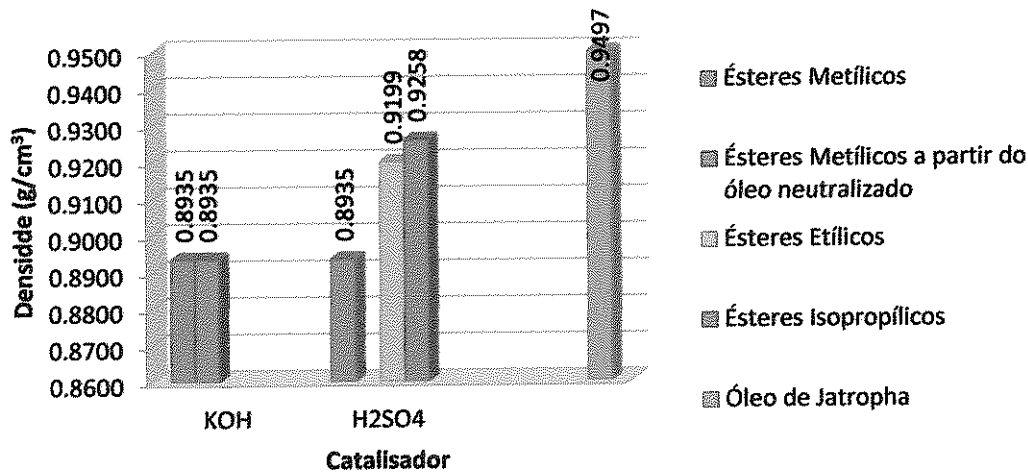


Gráfico 6 – Densidade

Do gráfico 6 acima apresentado, pode-se verificar que após a reacção de transesterificação a densidade diminuiu. Sendo que os ésteres metílicos obtidos pela catálise ácida e básica apresentam menor valor da densidade em relação aos ésteres etílicos e isopropílicos obtidos pelo processo da catálise ácida. Souza (2010) determinou a densidade do óleo da *Jatropha Curcas Lin* a 27°C e obteve o valor de 0.9112 g/cm³.

3.8.2 Índice de acidez

É a quantidade de mg de KOH necessários para neutralizar 1 g de amostra. Foi determinado segundo as normas do Instituto Adolfo Lutz. Ver o procedimento e os resultados para o óleo e o biodiesel no anexo 2, item 2.3.

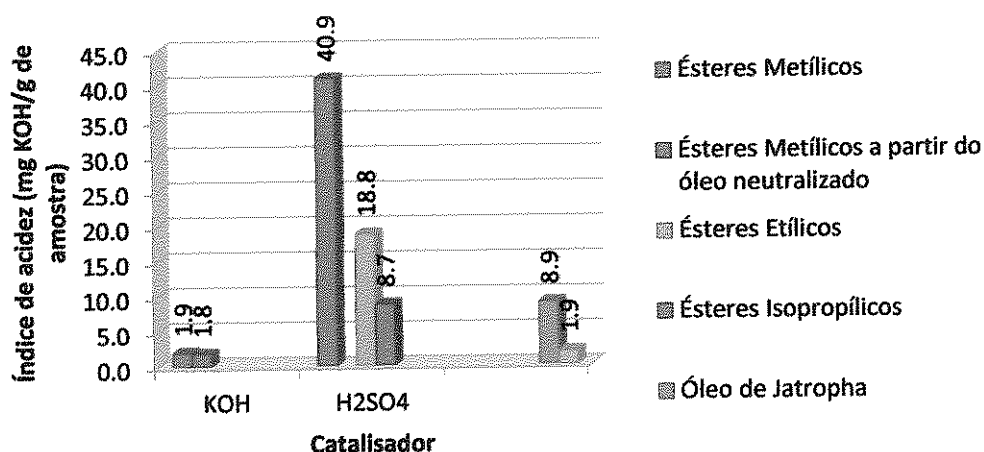


Gráfico 7 - Índice de acidez

Elevado índice de acidez indica que o produto encontra-se em estado de deterioração (rancidez hidrolítica). Indica também que existe um elevado número de ácidos gordos livres que são os principais constituintes dos óleos e gorduras (Knothe, 2004a).

Segundo Martins e Pereira (2007), o óleo com elevado índice de acidez implica que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia libertando ácidos carboxílicos, e estes por sua vez reagem com o catalisador KOH originando a formação de sais de ácidos carboxílicos (sabão) como mostra a equação abaixo:



Todos valores de índice de acidez do biodiesel obtido tanto na catálise ácida assim como na básica encontram-se fora do limite estabelecido pela norma europeia (0.5 mg KOH/g amostra). Estes valores podem ser justificados pela presença do ácido sulfúrico usado no processo de neutralização da catálise básica e pelo uso deste como catalisador na catálise ácida. O processo de lavagem do biodiesel deveria ser

controlado pelo monitoramento do pH da água de lavagem que deveria ficar próximo de 7, idêntico ao da água destilada, indicando desta forma que todas as impurezas como álcool em excesso, a glicerina residual e catalisador do biodiesel foram eliminadas.

3.8.3 Índice de peróxido

Indica o grau de oxidação do óleo. Foi determinado de acordo com *AOCS Official Method Cd 8-53*. Ver o procedimento e os resultados para cada amostra no anexo 2, item 2.4.

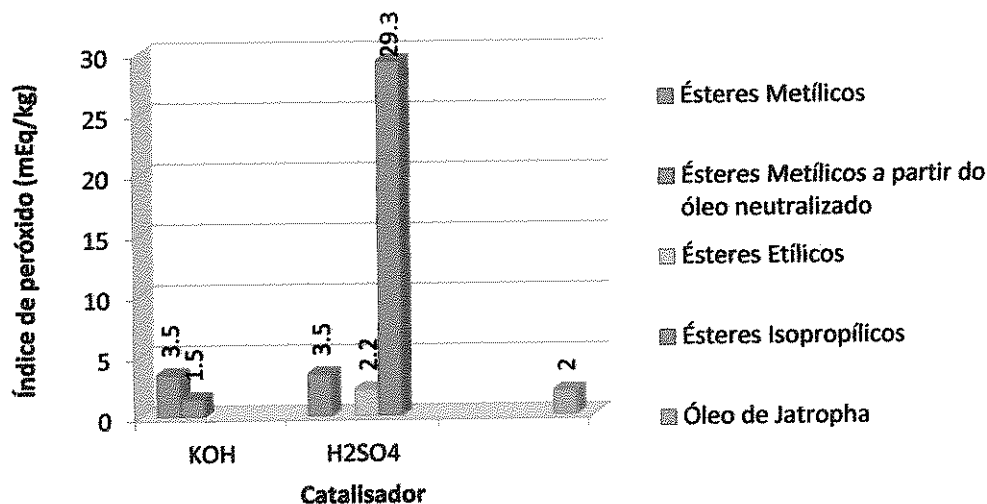


Gráfico 8 - índice de peróxido

Este índice não foi especificado pela norma europeia, sendo muito importante para análise da qualidade de biodiesel. O biodiesel obtido do propanol-2 mostrou-se com elevado índice de peróxido em relação ao óleo e as outras amostras de biodiesel, o que significa que ele apresenta maior grau de deterioração em termos de rancidez oxidativa. Na fase de secagem, os ésteres isopropílicos foram aquecidos e arrefecidos intermitentemente durante cerca de 3 horas. Este facto pode ter favorecido a formação de peróxidos. Segundo Reda e Carneiro (2007), os óleos podem sofrer auto-oxidação em temperaturas inferiores a 100°C.

3.8.4 Índice de saponificação

Define-se como sendo o número de mg de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos gordos livres. Foi determinado de acordo com *American Oil Chemist's Society* (AOCS). Ver o procedimento e os resultados experimentais de cada amostra no anexo 2, item 2.5.

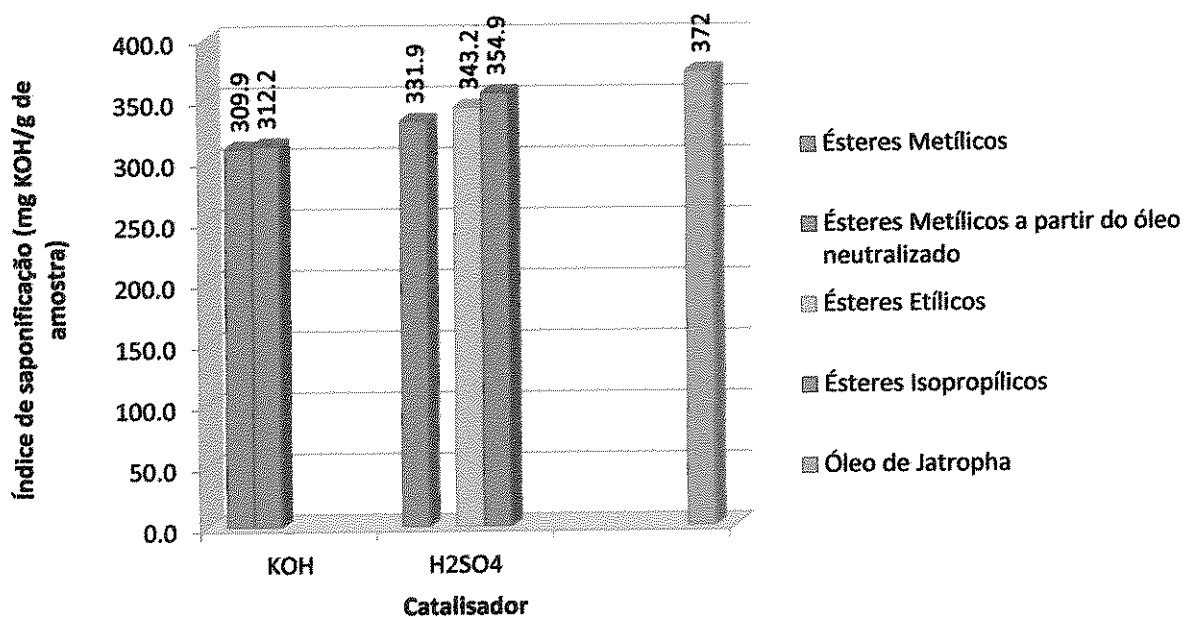


Gráfico 9 - Índice de Saponificação

. No gráfico 9 observa-se o índice de saponificação após a transesterificação do óleo decresceu, mostrando que o biodiesel resultante da catálise ácida possui elevado índice de saponificação. O índice de saponificação identifica a presença de óleos e gorduras que contenham um elevado teor de ácidos gordos de baixa peso molecular, assim, quanto menor for a massa molecular do ácido gordo, maior será o índice de saponificação (Souza, 2010).

3.8.5 Teor de cinzas

O teor de cinzas representa o teor de resíduos inorgânicos, não combustíveis após a queima. Foi determinado de acordo com as Normas do Instituto Adolfo Lutz. Ver o procedimento e resultados detalhados para cada amostra no anexo 2, no item 2.6.

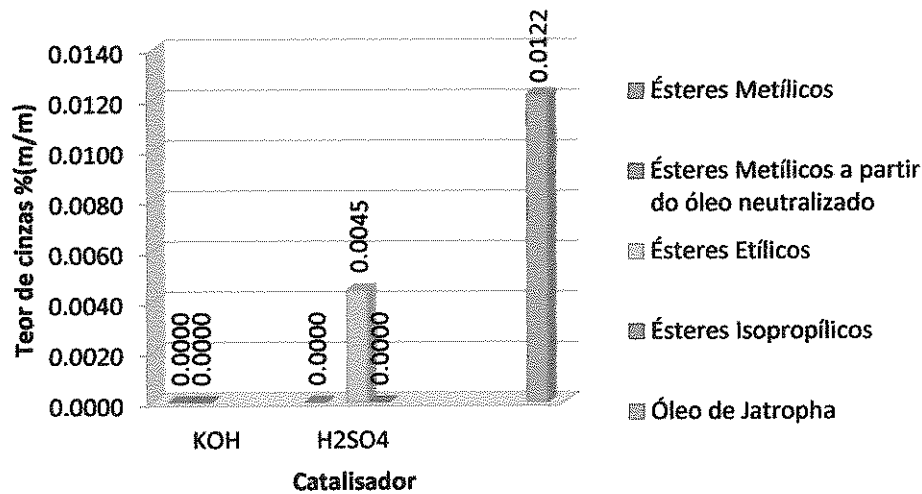


Gráfico 10 - Teor de cinzas

O biodiesel produzido praticamente não contém cinzas. Estudos feitos por De Oliveira et al., (2008) também mostram a ausência de cinzas no óleo e no biodiesel da *Jatropha Curcas Lin.*

A presença de cinzas no biodiesel pode originar depósitos nos pistões, anéis, válvulas, bomba injetora, injectores, e câmara de combustão, afectando a durabilidade e fiabilidade do motor (Martins e Pereira, 2007).

3.8.6 Teor de humidade

Foi determinado segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Ver o procedimento experimental e as tabelas de resultados no anexo 2 no item 2.7.

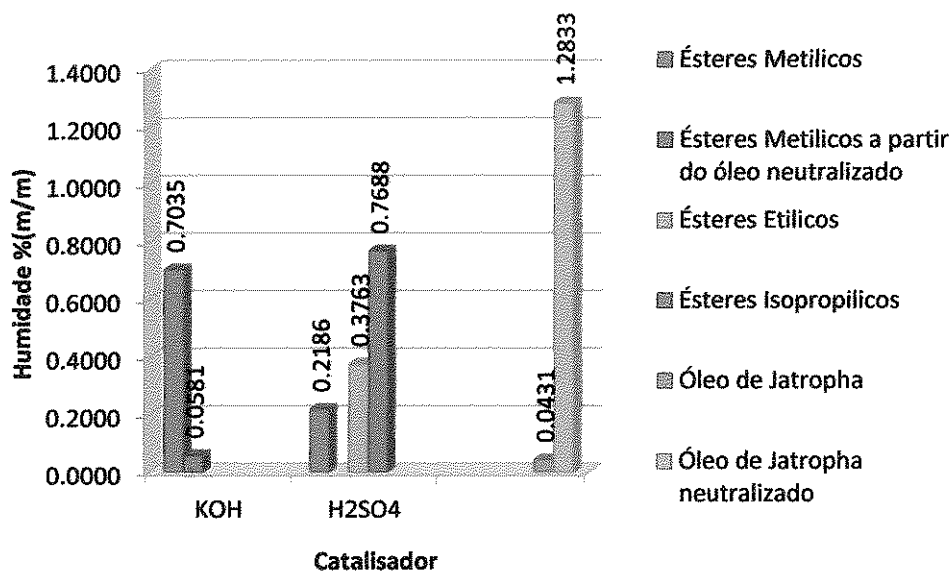


Gráfico 11 - Teor de humidade

Os valores encontrados para as amostras do biodiesel encontram-se fora dos parâmetros estabelecidos pela norma europeia, que estabelece o valor de 0.05 %(m/m) como máximo de teor água para o biodiesel. No gráfico 11 pode-se observar que apenas o óleo não neutralizado possui teor de humidade abaixo de 0.05 %(m/m). Para a produção do biodiesel o óleo deve conter um teor de humidade de 0.5 %(m/m) (Moura, 2008)

O biodiesel deve ter uma quantidade mínima possível de água, pois esta pode causar a cavitação e ainda a corrosão dos sistemas de injeção. Em zonas de clima frio a elevada humidade poderá obstruir o sistema de injeção pois a água poderá congelar (De Jongh e Adriaans, 2007).

3.8.7 Viscosidade dinâmica a 40°C

A viscosidade é a medida de resistência interna ao escoamento de um fluido. O gráfico 12 apresenta os valores obtidos para cada amostra. O procedimento e os resultados de cada amostra encontram-se detalhados no anexo 2 no Item 2.8.

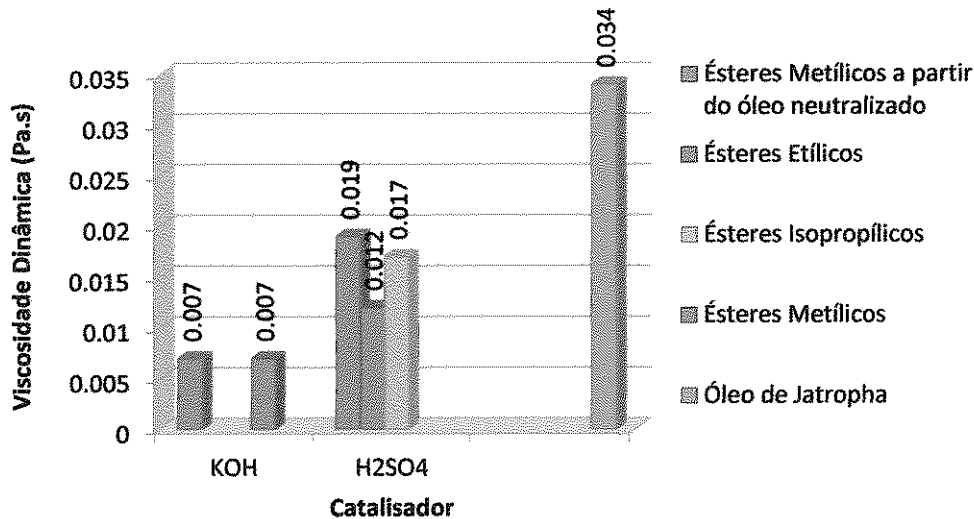


Gráfico 12 - Viscosidade dinâmica

O principal objectivo na reacção de transesterificação consiste na redução da viscosidade do óleo. A viscosidade está directamente ligada à conversão do biodiesel.

Uma viscosidade elevada causa um aumento da pressão máxima na entrada do combustível, originando a pulverização incorrecta nos injectores e consequentemente provoca uma combustão incompleta na câmara de combustão e um desgaste da bomba injectora, podendo a mesma ficar danificada (Martins e Pereira, 2007).

A partir do gráfico 12 pode-se verificar que na transesterificação básica a viscosidade reduziu significativamente cerca de 5 vezes em relação ao óleo.

Lu *et al.* (2009) citado por Ribeiro *et al.* (2010) determinou a viscosidade dinâmica do óleo da *Jatropha* e obteve o valor de 30,7 mPa.s, valor este que é inferior ao encontrado no presente trabalho.

3.9 Produção do sabão à base de glicerina

O subproduto da reacção da transesterificação é a glicerina. Esta glicerina pode ser usada para a produção de sabonetes de glicerina, desde que seja purificada. Neste trabalho foi produzido sabão de glicerina, com base na glicerina obtida no processo da transesterificação básica. A tabela que se segue mostra o material e reagentes usados na produção do sabão.

Tabela 25 - Material e reagentes para a produção do sabão

Material usado	Reagentes
Placa de aquecimento	Óleo de <i>Jatropha Curca Lin</i>
Colher	Hidróxido de sódio
Forma para sabonete	Água destilada
Agitador mecânico	Álcool etílico
Reactor de vidro	Glicerina
Termopar	Açúcar
Balança analítica	Essência de limão e laranja
Pipeta	Corante azul e verde

Procedimento

O óleo foi introduzido no reactor onde foi aquecido até 70°C. Após o aquecimento do óleo foi sendo adicionado lentamente a solução de NaOH à 50%. A mistura foi agitada durante uma hora até a formação de uma solução homogénea e cremosa, o sabão (ver figura 35). Depois de desligar-se o aquecimento, adicionou-se a solução de açúcar 2.1% (m/m), e mexeu-se com ajuda de uma colher para evitar a formação de espuma, e de seguida adicionou-se lentamente o álcool e misturou-se. Por fim foi adicionada a glicerina resultante do processo de transesterificação básica. Esta base de glicerina foi deixada em repouso durante um dia para solidificar.

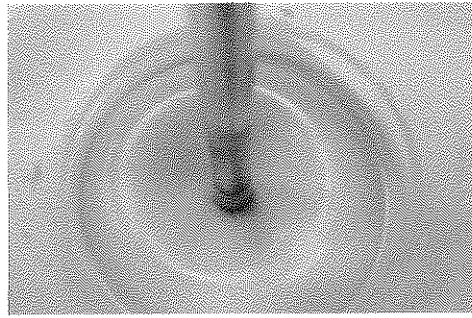


Figura 35 - Sabão formado pela reacção de saponificação

Após preparar-se a base de glicerina, o sabão foi submetido ao aquecimento com o objectivo de derreter a base. De seguida foi adicionada a essência e algumas gotas de corante. Enquanto a mistura encontrava líquida esta foi vertida em uma forma para sabonetes para solidificar e ganhar forma (figura 36).

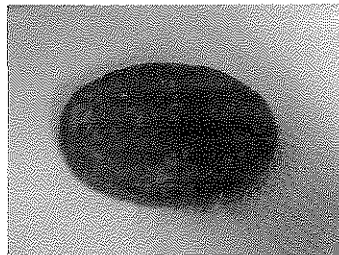


Figura 36 - Sabão de glicerina

3.9.1 Balanços mássicos para a produção do sabão

No presente trabalho foi usada uma percentagem de 50% de sabão real (peso do óleo + peso do hidróxido de sódio seco) e 50% de solventes, que são com as seguintes percentagens:

$$x_A = 0.09$$

$$x_{GL} = 0.13$$

$$x_{AD} = 0.16$$

$$x_{Et} = 0.12$$

Fonte: Mercadante *et al.*, (2009)

3.9.1.1 Cálculo da quantidade de hidróxido de sódio

Foram usados 100 gramas do óleo de Jatropha, para a produção do sabão. A figura 37 que se segue mostra a reacção de saponificação que ocorre entre o triglicerídeo e o hidróxido de sódio.

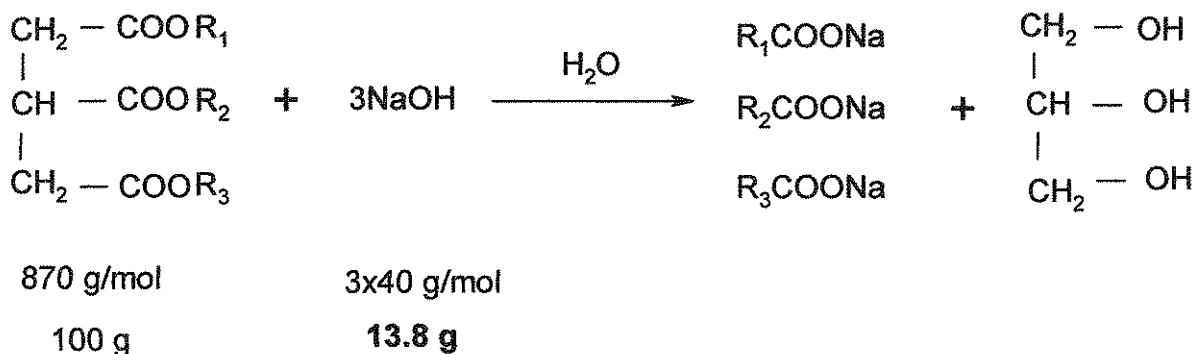


Figura 37 - Reacção de saponificação

Para o cálculo das quantidades a usar foi determinada a massa do do sabão real que se pretendia obter.

Massa do sabão real = massa do óleo + massa de NaOH = 100 g + 13.8 g = 113.8 g

O sabão final terá uma massa de :

$$\begin{array}{rcl}
 113.8 \text{ g de sabão real} & \longrightarrow & 50 \% \\
 X & \longrightarrow & 100 \% \\
 X = 227.6 \text{ g} & &
 \end{array}$$

A partir deste valor pode-se determinar as quantidades de solventes que se pretende adicionar ao sabão.

Açúcar: 9% de 227.6 = 20.484 g

Glicerina: 13% de 227.6 = 29.588 g

Água destilada: 16% de 227.6 = 36.416 g

Etanol: 12% de 227.6 = 27.312 g

Total de solventes: 9% + 13% + 16% + 12% = 50%

A figura 38 que se segue ilustra as etapas de produção de sabão.

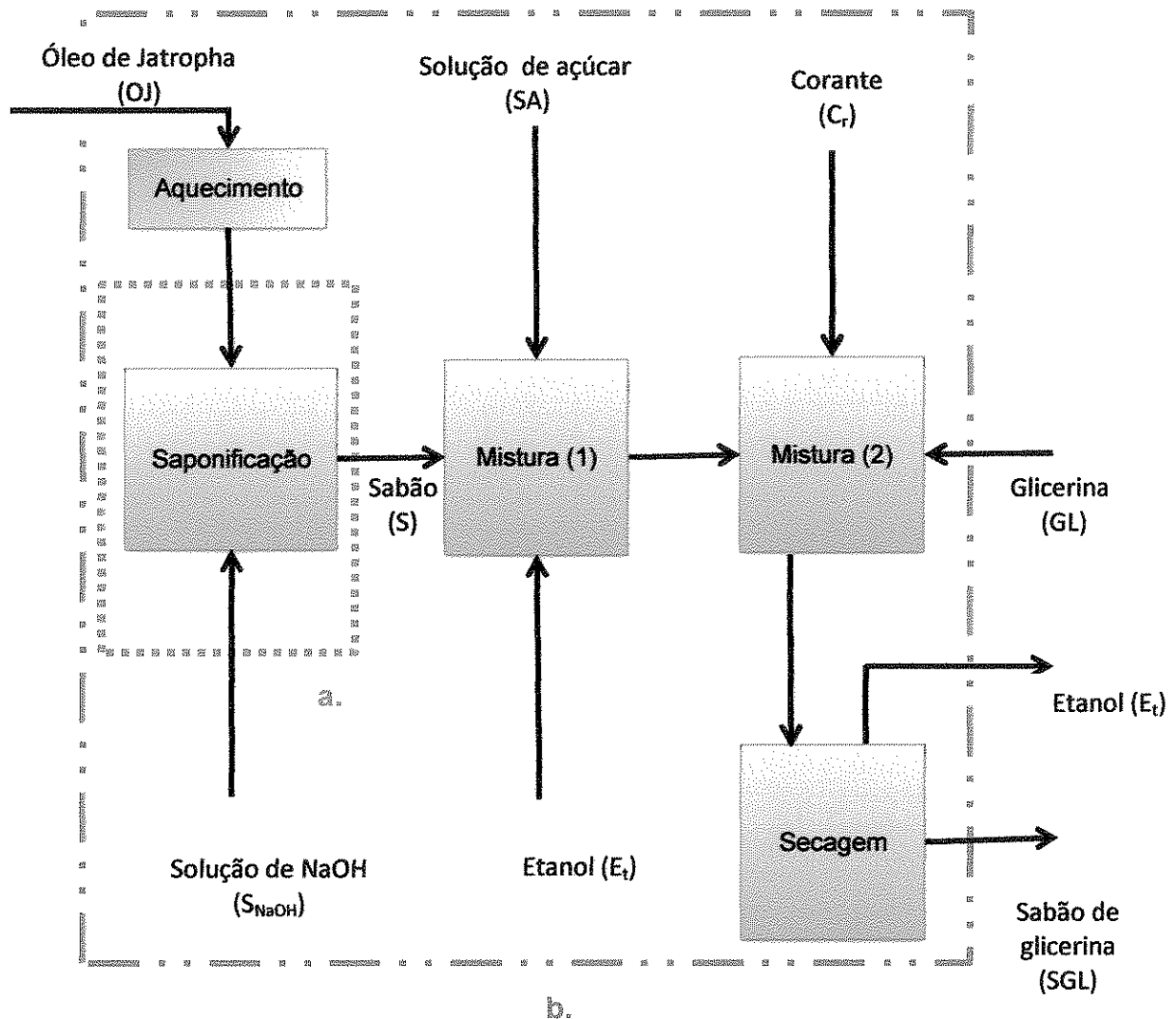


Figura 38 - Etapas de produção de sabão de glicerina

Balanco mássico na fronteira a.:

$$OJ + S_{NaOH} = S$$

Onde:

S_{NaOH} = massa de água destilada + massa de NaOH seco

$$S_{NaOH} = 13.8 \text{ g} + 13.8 \text{ g} = 27.6 \text{ g}$$

$$100 \text{ g} + 27.6 \text{ g} = S$$

$$S = 127.6 \text{ g}$$

Balanço mássico global na fronteira b.:

$$OJ + S_{NaOH} + SA + E_{\cancel{V}} + C_{\cancel{r}} GL = E_{\cancel{V}} SGL$$

Por se ter adicionado apenas algumas gotas de corante (C_r), pode-se aproximar este valor a zero gramas.

$$C_r \approx 0$$

$$OJ + S_{NaOH} + SA + GL = SGL$$

Onde:

SA = massa da água destilada + massa do açúcar

$$SA = 20.616 \text{ g} + 20.484 \text{ g}$$

$$SA = 43.1 \text{ g}$$

$$SGL = 100 \text{ g} + 27.6 \text{ g} + 43.1 \text{ g} + 29.588 \text{ g}$$

$$SGL = 200.288 \text{ g}$$

O sabão produzido tem um peso médio de 47 gramas.

Conclusão

A partir dos ensaios laboratoriais realizados pode-se concluir que:

O elevado índice de acidez do óleo de *Jatropha Curcas Lin* (8.9 mg KOH/g de óleo), favoreceu a formação de sabões na transesterificação básica.

No óleo neutralizado com índice de acidez de 1.9 mg KOH/g de óleo, a formação de sabões foi favorecida pelo elevado teor de água (1.2833 %m/m) que se encontrava fora do parâmetro recomendado pela literatura (0.5 %m/m), para a produção do biodiesel.

Para a transesterificação básica, dos três álcoois (metanol, etanol e propanol-2) e catalisadores (NaOH e KOH), usados, pode-se afirmar que é possível produzir biodiesel com a mistura de metanol e hidróxido de potássio.

O processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação básica não depende apenas do tipo de álcool, depende também, do tipo de catalisador.

A catálise ácida apresenta melhor vantagem em relação a catálise básica, pois para óleos com elevada acidez este não origina a formação de sabões, mas também possui a desvantagem de usar maior quantidade de água de lavagem do biodiesel devido ao efeito da carbonização do ácido sulfúrico.

Embora o óleo da *Jatropha Curcas Lin* tenha um elevado índice de acidez, pode-se afirmar que é viável para a produção do biodiesel.

As propriedades físico-químicas do biodiesel, revelam que este não pode ser usado como biocombustível.

É possível produzir sabão de glicerina a partir do subproduto da reação de transesterificação básica, a glicerina.

Recomendações

- Estudar a capacidade de absorção de água do biodiesel de *Jatropha Curcas*.
- Avaliar o efeito da temperatura, quantidade de catalisador e velocidade de agitação da reacção, razão molar óleo:álcool e tempo no processo de transesterificação.

Referências Bibliográficas

1. Banco de Moçambique, (2011) "*Preços e Conjuntura Financeira*", Moçambique: http://www.bancomoc.mz/Files/DEE/PCF_Marco_2011.pdf (22-02-2012)
2. Boletim da República número 20, 1ª Série (2009), 3º Suplemento, República de Moçambique.
3. Brito, J. F., (2008) "*Efeito da poda no desenvolvimento de pinhão-manso (Jatropha Curcas) nas condições de Gurupi Tocantins*", [on-line], Universidade Federal Do Tocantins, Gurupi. Tese de mestrado. <http://www.site.uft.edu.br/producaovegetal/doc/Julia%20Ferreira%20Brito.pdf> (28/12/10).
4. Cardoso, A. L., (2008) "*Estudo cinético das reacções de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted*" [on-line], Universidade federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. Tese de mestrado. http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/37/TDE-2008-09-22T084421Z-1357/Publico/texto%20completo.pdf (04/02/11).
5. Castellan, G. W., (1983), "*Physical Chemistry*" 3ª edição, editora Addison Wesley Publishing Company, Estados Unidos da América.
6. Christoff, P., (2006), "*Produção do biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial*", Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba. http://www.nutricaoemfoco.com.br/NetManager/documentos/paulochristoff_artigo.pdf, (18-10-11)
7. Constantino, M. G. 2005 "*Química Orgânica-Curso Básico Universitário*", volume 1 LTC, p283-310.
8. Correia, M. J. S., (2009) "*Avaliação do potencial da jatropha Curcas L. para a produção do biodiesel*", [on-line], Instituto Superior de Agronomia,

- Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. Tese de Mestrado. <http://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/1601/1/Tese.pdf> (21/02/11).
9. Da Cunha, P. C., (2009) "*Aspectos fisiológicos e bioquímicos de *Jatropha curcas* L. cultivada sob estresse salino*" Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. Tese de Mestrado. http://www.pgb.ufrpe.br/doctos/2009/dissertacoes/DISSERTACAO_PATRICIA_CARNEIRO_DA_CUNHA.PDF, (26/02/11).
10. Da Silva, C. L. M., (2005), "*Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Tese de Mestrado.
11. Devanesan, M. G., Viruthagiri, T., Sugumar, N., (2007) "*Transesterification of Jatropha Oil using immobilized *Pseudomonas fluorescens**" African Journal of Biotechnology, Vol 6, no 21, pp 2497 – 2501.
12. De Jongh, J., Adriaans, A. T., Ingenia, (2007), "*Jatropha Oil quality related to use in Diesel engines and refining methods*". Technical note.
13. Ecoenergy, 2008 "*Avaliação dos Biocombustíveis em Moçambique-Relatório final*", Ministério da Energia e Ministério da Agricultura, Moçambique.
14. EET Corporation, 2008, "*Biodiesel*", www.eetcorp.com/heepm/biodiesel.pdf
15. Feltre, R., (2004) "*Química: Química Orgânica*", vol. 3, 6ª edição, editora Moderna, São Paulo, p70-77.
16. Fernandes, R. N., (2010) "*Valor Nutritivo do farelo de pinhão manso (*Jatropha Curcas*) para alevinos de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)*", Universidade Estadual Paulista, Centro de Aquicultura da UNESP, Jaboticabal-São Paulo. (07/09/11).

17. Ferrari, R. A., Casarini, M. B., Marques, D. A., Siqueira, W. J., (2009) "Avaliação da composição química e de constituinte tóxico em acessos de pinhão-manso de diferentes origens", Brazilian Journal of food technology, vol. 12, no. 4, pp. 309-314.
18. Freedman, B. F., Butterfield, R. O., Pryde, E. H., (1986) "Transesterification Kinetics of Soybean Oil", Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 63, no. 10, pp. 1375 – 1380.
19. Gerpen, J. V., (2004) "Business Management for Biodiesel Producers", <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36242.pdf>, (31/08/11).
20. IBEROL, "Qualidade e Inovação";: <http://www.iberol.com.pt/qualidade.php> (01/09/11).
21. Instituto Adolfo Lutz, 2008, "Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos", 4ª Edição, 1ª edição digital, São Paulo.
22. Knothe, G. Gerpen, J. V., Krahl, J., (2005) "The Biodiesel Handbook", AOCS PRESS, Illinois, United State of América.
23. Knothe, G., Clements, D., Gerpen, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., (2004a) "Biodiesel Production Technoogy", National Renewable Energy Laboratory, Colorado, United State of America.
24. Knothe, G., Gerpen, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., (2004b) "Biodiesel Analytical Methods", National Renewable Energy Laboratory, Colorado, United State of America.
25. Makkar, Becker, K., Schmook, B., (1998), "Edible provenances of *Jatropha curcas* from Quintana Roo State of Mexico and effect of roasting on antinutrient and toxic factors in seeds", Plant Foods for Human Nutrition, vol. 52, pp. 31-36.

26. Martins, M. F. N., Pereira, S. C. F., (2007) "*Métodos para a determinação das propriedades do biodiesel e das suas matérias-primas*", Instituto Politécnico de Viseu. Viseu
27. McMurry, J. 2005, "*Química orgânica*", volume 1, 6ª edição, Pioneiro Thomson Learning, São Paulo.
28. Melo Júnior, C. A. R., 2008, "*Esterificação catalítica e não catalítica para síntese do biodiesel em reactor microondas*" Universidade Tiradentes, Aracaju, Tese de mestrado.
29. Mercadante, R., Cielo, I. D., Da Silva, F. S., Rodrigues, K. F., Franz, A. C., Hahn, P., Bueno, S. R. K., 2009, "*Sabonetes prensados*", Projecto Gerart. <http://projetos.unioeste.br/projetos/gerart/apostilas/apostila9.pdf> (27/11/11).
30. Ministério da Agricultura, (2008) "*Vamos Cultivar Jatropha Curcas*", Moçambique
31. Ministério de Energia (2011) "*Relatório das visitas de campo relativo ao Plano de Acção para integração do sector familiar no cultivo, processamento, comercialização e uso da Jatropha*", Moçambique.
32. Morrison, R. T., Boyd, R. N., 2002 "*Organic Chemistry*" 6ª edição, Prentice – Hall of India, Nova Deli, p518-527, 676.
33. Neto, A. F. C., (2007), "*Crítica a postura dos EUA sobre o protocolo de Kyoto*", VII Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica, Fortaleza
34. Nouredini, H., Zhu, D. 1997 "*Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*" Journal of the American Oil Chemists' Society, vol. 74, no. 11, p. 1457-1463.
35. Orplase, "*Resumo da História do biodiesel*", disponível em: [http://orplase.com.br/index.php/galerias/galeria-de-artigos/34-perguntas-e-](http://orplase.com.br/index.php/galerias/galeria-de-artigos/34-perguntas-e)

- respostas-sobre-biodiesel/66-resumo-da-historia-do-biodiesel.html (02 de Setembro de 2011)
36. Reush. W. H., (1979), "*Química Orgânica*" Volume 1, McGraw-Hill, São Paulo, p249-263
37. Russel, J. B., (1994), "*Química Geral*" 2ª edição, MAKRON, São Paulo, p609-625
38. Santos, A. F. X. G., (2007) "*Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel*", [On-line], Universidade Técnica de Lisboa. Tese de mestrado. <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/149458/1/Biodiesel%20Cat%20Het.pdf> (28 de Dezembro de 2010)
39. Sato, M., Bueno, O., Esperancini, M. S. Frigo, E. P., "A cultura do pinhão-manso (*Jatropha Curcas L.*): uso para fins combustíveis e descrição agrônômica", *Revista Varia Scientia*, vol. 07, n. 13, p. 47-62, 2007.
40. Semedo, E. S. B. L., (2011) "*Utilização de sementes de *Jatropha Curcas L.* provenientes de Cabo Verde para produção de biodiesel*", Universidade Nova de Lisboa, Tese de Mestrado, Portugal.
41. Solomons, T. W. G., (2001), "*Química Orgânica 1*" 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, p404-419
42. Souza, L. T. A., (2010), "*síntese enzimática do biodiesel de *Jatropha Curcas* pela rota etílica*", Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Tese de Mestrado. Lorena
43. Tapanes, N. C., (2008), "*Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Pinhão-manso (*Jatropha Curcas Lin*): Estudo Teórico e Experimental*", [On-line], Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Tese de doutoramento.

<http://www.eq.ufrj.br/sipeq/download/biodiesel-a-partir-de-oleo-de-pinhao-manso.pdf>, (19/05/11).

44. Teixeira, J. P. F., (1987) "*Teor e composição do óleo de Sementes de Jatropha SPP*", Revista Bragantia, vol. 46, no 1, p. 151-157, Campinas.
45. Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., (2004), "*Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*", Bioresource Technology, Vol. 92, p. 297-305.
46. Zanette, A. F., (2010), "*Estudo da transesterificação do óleo de pinhão-manso empregando catalisadores heterogêneos*", [On-line], Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná, Toledo, Tese de mestrado. [http://cac-php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/andrea\(1\).pdf](http://cac-php.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/andrea(1).pdf) (28 de Dezembro de 2010).

Outra Bibliografia

47. Adebawale, K. O., Adedire, C. O., (2006) "*Chemical composition and insecticidal properties of the underutilized Jatropha curcas seed oil*" African Journal of Biotechnology, vol. 5, no. 10, pp. 901-906.
48. Akbar, E., Yaakob, Z., Kamarudin, S. K., Ismail, M., Salimon, J., (2009) "*Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed From Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock*", European Journal of Scientific Research, vol. 29, no. 3, pp. 396-403.
49. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (1970), eleventh edition, Washington.
50. Baccan, N., Andrade, J. C., Godinho, O. E. S., Barone, J. S., (1979), "*Química Analítica Quantitativa*" 1ª edição, editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p3-26

51. Barcza, M. V., "Esterificação", Escola de Engenharia de Lorena.
52. Da Purificação, S. L. C., Machado, A. S., Dos Santos, R. P. J., Rodrigues, R. C., Ferro, A. A., (2010), "*Utilização de agente complexante na purificação da glicerina bruta oriunda da produção do biodiesel*", Terceiro congresso brasileiro de Mamona. Energia e ricinoquímica. <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/cbm3/trabalhos/OLEO%20E%20CO-PRODUTOS/OCP%2014.pdf> (22/11/11).
53. Da Silva, C. A., (2010), " *Obtenção do biodiesel empregando rota etílica e catalisador alcalino*", Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, vol. 7, n. 2, p. 252-262.
54. Parente, E. J. S., "Biodiesel uma aventura tecnológica num país engraçado", <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf> (22/11/11).
55. House, J. E., 2008, "Inorganic Chemistry", Elsevier, Canadá.
56. El-Mashad, M. H., Zhang, R., Avagustillos R. J., (2008) "A two-step process for biodiesel production from salmon oil." Biosystems Engineering, 99:220 -227.
57. Jha, M. K., Gupta, A. K., Kumar, V., (2007), "*Kinetics of transesterification on Jatropha Curcas Oil to Biodiesel Fuel*" Proceedings of the world congress on engineering and computer science 2007, 24-26 de Outubro, São Francisco, Estados Unidos da América.
58. Kiss, A. A., Dimian, A. C., Rothenberg, G., (2006), "*Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production – Towards Sustainable Energy*", Wiley – VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Advanced Synthesis and Catalysis vol.348, pp 75-81.
59. Leão, L. S., (2009), "*Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados sobre o Nióbio*", [on-line], Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Tese de Mestrado.

<http://www.eq.ufrj.br/sipeq/download/esterificacao-de-acidos-graxos-saturados.pdf> (04/02/11).

60. Lima, A. A. S., (2010), "*Projecto de uma unidade piloto para a purificação da glicerina via destilação*", Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, tese de bacharelato. http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_SilvaLima.pdf, (22/11/11).

61. Macedo, G. A., Macedo, J. A., 2004, "*Biodiesel: Produção do Biodiesel por transesterificação de óleos vegetais*" Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, edição 31.

http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/bio_37_7b.pdf, (05/09/11)

62. Oliveira, A. M. C., 2005 "*A química no ensino médio e contextualização: a fabricação do sabão como tema gerador de ensino e aprendizagem*" Universidade do rio grande do norte, Natal, Tese de mestrado.

63. Serviço Brasileiro de Respostas técnicas (SBRT), 2006, "*Dossiê Técnico-Produção de Biodiesel*" Instituto de Tecnologia do Paraná. <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MzA0>, (29/11/11)

64. Scroccaro, K. I., (2009) "*Impregnação de Heteropoliácidos em Sílica para Esterificação do Ácido Esteárico com Metanol*", [on-line], Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Tese de Mestrado. <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/159.pdf> (04/02/11).