



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓLEO DE
Jatropha curcas L. PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**



Autor: De Jesus, Pêrsio João

Maputo, Dezembro de 2013



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓLEO DE
Jatropha curcas L. PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**



Autor: De Jesus, Pêrsio João

Supervisor: Professor Doutor Victor Skripets

Maputo, Dezembro de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais

João Ernesto João & Joana Francisco

Responsáveis pela minha formação académica

AGRADECIMENTOS

Ao fazer este trabalho que resume a conclusão da minha formação. Ao olhar para trás, vejo que nem sempre tudo foi fácil e eventualmente foi como tinha de ser, a transposição das barreiras que se foram desvanecendo com o passar do tempo foi em muito favorecida por ter contado com o apoio daqueles a quem agora me cabe agradecer,

À **Direcção do Registo Académico** por ter patrocinado financeiramente a minha formação oferecendo a isenção de propinas.

Ao meu supervisor **Professor Doutor Victor Skripets** pelo incentivo que tem dado para a realização deste trabalho.

Aos meus irmãos **Ildo Ernesto João, Nelma Catarina João, Cenóbio Francisco João** e **Líria Hermínia João** que são uma peça chave para o meu crescimento na área estudantil, pela responsável forma de me educar e incentivar a apostar nos estudos.

À minha mana **Rute Guidion Canda** por me ter acolhido no instante que mais precisei.

Aos amigos que ganhei ao longo da minha formação nesta instituição **Evaristo Santos Macamo** e **José António Sibindi**, por me terem ajudado tanto na minha inclusão social.

Aos meus colegas do 4º ano 2012 do ramo de Química Orgânica que dum forma directa ou indirecta me ajudaram na materialização desta tese. Em especial a **Cláudio Bregueje** pela parceria na realização da parte experimental.

Aos funcionários do Departamento de Química por terem colaborado na aquisição de materiais e reagentes.

Às minhas amigas **Dércia Helena, Flávia Muchanga, Júlia Macie** e **Mariana Zavale**, pelo carinho e incentivo moral que elas me têm cedido.

Ao maravilhoso senhor **DEUS** por me conceder a vida, e me mostrar que seguir **Jesus Cristo** é o único caminho para minha salvação. Agradeço também por pôr no meu caminho todos os que acima mencionei e os que infelizmente não consegui lembrar para os citar mas que dum forma fazem parte da minha vida.

DECLARAÇÃO DE HONRA

Declaro por minha honra que este trabalho foi da minha autoria e foi elaborado com base nos recursos que ao longo do texto se faz referência.

O autor

Pérsio João de Jesus

Maputo, Dezembro de 2013

RESUMO

O esgotamento das reservas dos combustíveis derivados do petróleo despertou o interesse na produção de energia mais limpa e de baixo custo. Nesta tese investigou-se a viabilidade da aplicação do óleo da *Jatropha curcas* L. cultivada no país para a produção de biodiesel.

Análises físicas e químicas foram efectuadas e obteve-se os seguintes resultados: Na determinação das características físicas das sementes obteve-se 2,8% de humidade, 1,9cm de comprimento da semente, 1,2cm de largura, percentagem da casca 38,3%, albúmen 60,8%, o teor de óleo extraído por Soxhlet foi de 48,5%; em relação ao óleo a humidade foi de 0,29%, índice de acidez 0,95mg/g, percentagem de ácidos gordos livres 0,67%, índice de saponificação 193,3mg/g, índice de peróxidos 6,98meq/kg, índice de iodo 103,19 g/100g, viscosidade 29,1 mm²/s a 40°C, densidade 912,2kg/m³ a 25°C, teor de cinzas 0,003%, teste de frio negativo, ponto de névoa -5°C, ponto de congelamento < -13°C segundo a cromatografia gasosa foi possível apurar que o óleo é mais constituído por ácidos gordos insaturados correspondentes a 80,9% e fracamente por saturados e por fim obteve-se através do perfil dos ácidos gordos o índice de oxidação igual a 0,39%. Concluiu-se que esta matéria-prima reúne todas as condições para a sua aplicação no processo de produção de biodiesel.

Palavras-chave: *Jatropha curcas* L., óleo, perfil de ácidos gordos, biodiesel.

GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

ADPP → Associação de produtores para o desenvolvimento

AG → Ácidos gordos

AGL → Ácidos gordos livres

AOCS → American Oil Chemists Society

CPACD → Clube dos Produtores Agrícolas de Cabo Delgado

DIN → Deutsches Institut für Normung

Eq. → Equação

EN → European Norm (Norma Europeia)

FFA → Free fat acids (ácidos gordos livres)

fig. → Figura

GC-MS → Gas Chromatograph Mass Spectroscopy

ha → Hectare

IIAM → Instituto de Investigação Agrária de Moçambique

I_I → Índice de Iodo

I_A → Índice de Acidez

I_P → Índice de Peróxidos

I_S → Índice de saponificação

I_O → Índice de Oxidação

Kg → Quilograma

mg → Miligramas

p.e. → Ponto de ebulição

p.f. → Ponto de fusão

TAG → Triacilglicérido

ton → Tonelada

UFA → Unsaturated Fat Acids (Ácidos Gordos Insaturados)

ρ → Densidade

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS.....	II
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	III
RESUMO	IV
GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS.....	V
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE ANEXO	XI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2. JUSTIFICATIVA DO TEMA.....	2
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	2
1.4. ÂMBITO DO TRABALHO.....	3
1.5. LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO	3
1.6. OBJECTIVOS.....	3
1.6.1. Geral.....	3
1.6.2. Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. ÓLEOS E GORDURAS.....	4
2.2. BIODIESEL	6
2.2.1. Transesterificação.....	7
2.2.2. Catalisadores	8
2.3. <i>JATROPHA CURCAS LINNAEUS</i>	8
2.3.1. Classificação Botânica (Pereira, 2009).....	9
2.3.2. Características Botânicas.....	9
2.3.3. Cultivo da <i>Jatropha curcas</i> L em Moçambique.....	10
2.3.4. Algumas aplicações da <i>Jatropha curcas</i> L.....	11
2.4. APLICAÇÕES DO ÓLEO DE <i>Jatropha curcas</i> L	12
2.4.1. Aplicação do óleo como combustível	13
2.4.2. Produção de Sabão	13
2.4.3. Outras aplicações.....	13
2.5. EXTRACÇÃO DO ÓLEO VEGETAL.....	13
2.6. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	15
2.6.1. Humidade	15
2.6.2. Densidade.....	15

2.6.3.	Viscosidade Cinemática	16
2.6.4.	Teste do Frio.....	17
2.6.5.	Ponto de Nuvem.....	18
2.6.6.	Ponto de Congelamento.....	18
2.7.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS.....	18
2.7.1.	Índice de Acidez.....	18
2.7.2.	Índice de Iodo.....	19
2.7.3.	Índice de Saponificação.....	20
2.7.4.	Índice de Peróxidos	21
2.8.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	22
2.8.1.	Perfil de ácidos gordos de óleos vegetais.....	22
2.8.2.	Índice de Oxidação.....	23
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1.	PROVENIÊNCIA DA AMOSTRA	24
3.2.	ANÁLISE DA MATÉRIA – PRIMA	25
3.2.1.	Determinação das dimensões da semente.....	25
3.2.2.	Determinação da composição em massa dos constituintes da amostra.....	25
3.2.3.	Determinação da humidade e do material volátil.....	25
3.3.	TÉCNICA DE EXTRACÇÃO DO ÓLEO DE <i>JATROPHA</i>	26
3.4.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO DE <i>JATROPHA CURCAS</i> L.....	28
3.4.1.	Determinação da humidade e do material volátil.....	28
3.4.2.	Determinação do resíduo por incineração (cinzas)	28
3.4.3.	Determinação da densidade relativa.....	29
3.4.4.	Determinação da viscosidade.....	29
3.4.5.	Teste de frio e Ponto de nuvem.....	30
3.4.6.	Procedimento para teste de frio	30
3.4.7.	Procedimento para ponto de nuvem	30
3.4.8.	Ponto de congelamento	30
3.5.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ÓLEO DE <i>JATROPHA CURCAS</i> L.....	31
3.5.1.	Determinação do índice de acidez.....	31
3.5.2.	Determinação do índice de peróxidos	32
3.5.3.	Índice de Saponificação.....	32
3.6.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	33
3.6.1.	Determinação do perfil de ácidos gordos	33

3.6.2.	Índice de Iodo.....	33
3.6.3.	Índice de Oxidação.....	34
4.	ANÁLISE DE RESULTADOS E SUA INTERPRETAÇÃO.....	34
4.1.	SEMENTES DE <i>JATROPHA CURCAS</i> L.....	34
4.1.1.	Dimensões das sementes.....	34
4.1.2.	Composição em massa dos constituintes.....	34
4.1.3.	Humidade e do material volátil.....	35
4.2.	EXTRACÇÃO DO ÓLEO POR SOXHLET.....	36
4.3.	PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO DE <i>JATROPHA CURCAS</i> L.....	36
4.3.1.	Humidade e dos compostos voláteis.....	36
4.3.2.	Teor de cinzas.....	38
4.3.3.	Densidade.....	38
4.3.4.	Viscosidade cinemática do óleo.....	39
4.3.5.	Ponto de névoa.....	39
4.3.6.	Teste de frio.....	40
4.3.7.	Ponto de congelamento.....	40
4.4.	PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ÓLEO DE <i>JATROPHA CURCAS</i> L.....	40
4.4.1.	Índice de acidez e percentagem de FFA.....	40
4.4.2.	Índice de peróxidos.....	42
4.4.3.	Índice de saponificação.....	43
4.5.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	44
4.5.1.	Perfil dos ácidos gordos.....	44
4.5.2.	Índice de iodo por cálculo.....	47
4.5.3.	Índice de oxidação.....	47
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	48
5.1.	CONCLUSÕES.....	48
5.2.	RECOMENDAÇÕES.....	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
	Anexos.....	i

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das propriedades do diesel, óleo e biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> L.	8
Tabela 2. Aplicação da planta <i>Jatropha curcas</i> L na medicina tradicional	12
Tabela 3. Teores do óleo da <i>Jatropha curcas</i> L. de algumas regiões do mundo.....	14
Tabela 4. Densidade de alguns óleos a 25°C.....	16
Tabela 5. Densidade de biodiesel de soja a diversas temperaturas	16
Tabela 6. Viscosidade cinemática em mm ² /s de alguns óleos vegetais em temperaturas variadas (Da Silveira, 2011).....	17
Tabela 7. Índice de acidez do óleo de <i>Jatropha curcas</i> L. de sementes colectadas em várias regiões e extraído em Soxhlet com n – hexano como solvente.....	19
Tabela 8. Índice de peróxidos de alguns óleos vegetais.....	22
Tabela 9. Perfil dos ácidos gordos do óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.....	23
Tabela 10. Resultados da massa referente a 100 sementes	34
Tabela 11. Resultados das massas obtidas na determinação do teor de humidade das sementes	35
Tabela 12. Resultado da massa de óleo nas sementes	36
Tabela 13. Resultados da pesagem de cadinhos com amostra de óleo para a determinação do teor de humidade.	37
Tabela 14. Massa de cinzas após a incineração do óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.....	38
Tabela 15. Resultados da experiência feita a 28°C para a determinação da densidade do óleo. 38	
Tabela 16. Tempo de escoamento do óleo no viscosímetro de Ostwald a 40°C para a determinação da viscosidade cinemática.....	39
Tabela 17. Volume de NaOH titulante a zero dias de conservação	40
Tabela 18. Volume de NaOH titulante a noventa dias de conservação.	40
Tabela 19. Volume Na ₂ S ₂ O ₃ titulante a 0,01N com zero dias de conservação.....	42
Tabela 20. Volume Na ₂ S ₂ O ₃ titulante a 0,1N com noventa dias de conservação	42
Tabela 21. Volume do titulante HCl gasto na determinação	43
Tabela 22. Resumo da composição percentual dos ácidos gordos do óleo de <i>Jatropha curcas</i> L. (amostra I)	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula geral de um triacilglicérido	4
Figura 2. Fórmulas estruturais da glicerina (a), 1-monoacilglicérido (b), 1,2-diacilglicérido (c) e triacilglicérido (d).....	5
Figura 3. Fórmula estrutural de triacilglicéridos: (a) simples e (b) misto.....	5
Figura 4. Esquema geral de reacção de transesterificação de triacilglicéridos	7
Figura 5. Desenvolvimento de <i>Jatropha</i> em vários solos	9
Figura 6. Representação da planta (a), frutos (b), sementes (c) casca e albúmen (d)	10
Figura 7. Uso de folhas de <i>Jatropha curcas</i> L. como antibacteriano.	12
Figura 8. Reacção de saponificação de um ácido gordo com NaOH	13
Figura 9. Reacção de formação de ácidos gordos livres pela hidrólise de triacilglicéridos.....	15
Figura 10. Reacção de halogenação das insaturações	20
Figura 12. Reacção de oxidação de óleos ou gorduras	21
Figura 13. Reacção de oxidação de iodo com compostos provenientes da oxidação de óleos ..	22
Figura 14. Reacção de redução iodo para a quantificação de peróxidos na amostra	22
Figura 16. Amostra de sementes de <i>Jatropha curcas</i> L	24
Figura 17. A imagem (a) reporta uma porção de sementes com casca e a imagem (b) uma porção de sementes sem casca (albúmen).....	25
Figura 18. Estufa usada na determinação da humidade das sementes e do óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.	26
Figura 19. Esquema de aparelhos Soxhlet	27
Figura 20. Separação de óleo e solvente através do rota vapor.....	27
Figura 21. Carbonização em bico de Bunsen e incineração a 550°C das amostras	28
Figura 22. Esquema de determinação de viscosidade com o viscosímetro de Ostwald.....	30

ÍNDICE DE ANEXO

Anexo I. Preparação das Soluções (IA)	ii
Solução de NaOH à 0.1mol/L	ii
Preparação da solução éter - álcool (2:1)	ii
Preparação da solução saturada de KI.....	ii
Preparação da solução de Amido 1% <i>m/v</i>	ii
Preparação da solução de ácido acético – clorofórmio (3:2).....	ii
Anexo II. Grau de pureza dos reagentes	iii
Anexo III. Análise de sementes	iv
Tabela 1. Comprimento e largura das sementes de <i>Jatropha curcas</i> L.....	iv
Anexo IV. Determinação experimental da constante de viscosidade	v
Tabela 2. Tempo de escoamento de água destilada no tubo capilar para a determinação da constante de viscosímetro.....	v
Tabela 3. Média de tempo com base na tabela (2) acoplado a densidade e viscosidade cinemática de água para cada temperatura.	v
Anexo V. Perfil de ácidos gordos	vii
Tabela 4. Composição química em perfil dos ácidos gordos da amostra I e suas respectivas fórmulas estruturais.	vii
Tabela 5. Composição química em perfil dos ácidos gordos da amostra II e suas respectivas fórmulas estruturais.	viii
Tabela 6. Composição química em perfil dos ácidos gordos da amostra III e suas respectivas fórmulas estruturais.	ix
Anexo VI. Padrões de qualidade de óleos vegetais segundo a norma Deutsches Institut für Normung	x
Tabela 7. Alguns padrões de qualidade da norma DIN para aplicação directa de óleos vegetais como combustível num motor a diesel.....	x
Anexo VII. Técnica da determinação do perfil de ácidos gordos	xi

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O elevado custo dos combustíveis derivados do petróleo e o esgotamento das suas reservas no planeta terra despertou o interesse na produção de fontes de energia mais limpa e de baixo custo. A Europa, Ásia, Austrália, Estados Unidos da América e Brasil foram as primeiras regiões do mundo a introduzirem a produção em larga escala dos biocombustíveis onde investiram no plantio e montagem de indústrias de processamento (Freire *et al.*, 2009). Este tipo de combustível chamado biodiesel é quimicamente obtido pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta. O mesmo tem algumas características físicas e químicas semelhantes ao combustível fóssil que pode condicionar a substituição deste último a 100% no motor de combustão interna apenas com algumas modificações (Dias *et al.*, 2008).

A substituição completa do diesel por biodiesel oferece total isenção de compostos de enxofre e de compostos aromáticos. Além deste tipo de combustível ser biodegradável, a sua combustão é mais eficiente e emite baixas quantidades de CO e CO₂ que são os principais causadores do efeito estufa cuja principal consequência é o aquecimento global. Como paradoxo liberta mais de compostos do tipo N_xO_y, (Dias *et al.*, 2008), apresenta baixa estabilidade oxidativa (Moser *et al.*, 2007) e outra desvantagem concerne no facto de algumas espécies de plantas e os respectivos óleos constarem na dieta alimentar (Pramanik, 2003).

Para minimizar esta desvantagem aposta-se na extração de óleos de espécies não comestíveis, ou que não ofereçam vantagem à indústria alimentar como a planta oleaginosa *Jatropha curcas* L. que bem se enquadra para este fim porque a sua semente é constituída maioritariamente por óleo, (Islam *et al.*, 2011) cuja percentagem situa-se na faixa dos 38% (Bhagat *et al.*, 2011) a 48,8% dependendo da origem da semente. (Islam *et al.*, 2011)

1.2. JUSTIFICATIVA DO TEMA

O presente trabalho leva uma indubitável importância por enquadrar-se nas condições e necessidades propostos a seguir:

- As condições climáticas, a excelente localização geográfica, a existência de portos e uma política governamental favorável ao desenvolvimento de energias renováveis.
- A necessidade de aplicação de tecnologias para produção de energias mais limpas e consequente preservação do meio ambiente.
- A necessidade de acurar a viabilidade química na produção do biodiesel a partir da matéria-prima produzida localmente.
- A necessidade de introdução de padrões nas características físicas e químicas deste tipo de matéria-prima bem como no biodiesel a ser produzido que irão concorder com as normas internacionais.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está estruturado da seguinte maneira:

Capítulo I Faz-se a introdução que realça os objectivos do tema, revela-se os motivos da escolha do mesmo, apresenta-se a estruturação do trabalho bem como a sua área de enquadramento e por fim o local da realização dos ensaios.

Capítulo II Descreve o historial bibliográfico referente aos objectivos aqui referidos.

Capítulo III Descreve a parte experimental pronunciando e referenciando as técnicas usadas para a determinação dos parâmetros de qualidade.

Capítulo IV Descreve os resultados provenientes da realização feita no capítulo III e sua respectiva interpretação.

Capítulo V Descreve as conclusões referentes aos objectivos citados no trabalho.

Capítulo VI Menciona-se algumas recomendações.

1.4. ÂMBITO DO TRABALHO

Este trabalho de licenciatura enquadra-se no projecto de investigação sobre a produção sustentável do biodiesel a partir de *Jatropha curcas* L., em Moçambique, financiado pela “Japanese International Cooperation Agency (JICA) ” e pela “Japanese Science and Technology” que é implementado no âmbito de um acordo para o efeito assinado entre o Governo de Moçambique e do Japão e que envolve a Universidade Eduardo Mondlane e quatro universidades japonesas.

1.5. LOCAL DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO

No departamento de química da Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane fez-se a extracção e quantificação do óleo nas sementes e a consequente análise física e química.

O perfil dos ácidos gordos foi determinado graças a cortesia dada pela State Scientific-Institution All-Russia Scientific-Research Institute of Fats St. Petersburg.

1.6. OBJECTIVOS

1.6.1. Geral

- O presente trabalho tem como objectivo investigar a composição química e propriedades do óleo de *Jatropha curcas* L. para a produção de biodiesel.

1.6.2. Específicos

- Extrair e determinar o teor do óleo nas sementes *Jatropha curcas* L.
- Estudar as propriedades físicas e químicas do óleo de *Jatropha curcas* L. para apurar a sua viabilidade na produção de biodiesel.
- Investigar o perfil dos ácidos gordos do óleo de *Jatropha* através da cromatografia gasosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são uma mistura de lípidos (Campos, 2009) cuja origem pode ser vegetal ou animal. Estas substâncias são insolúveis em água, constituídas principalmente por ésteres. Óleos diferem de gorduras pelo seu estado físico a t° de 20°C em que nesta condição óleos são líquidos e gorduras são sólidas. A maioria dos óleos são de origem vegetal e a maioria das gorduras são de origem animal. Existem exceções como o caso do óleo de peixe e a manteiga de cacau (Da Silveira, 2011).

Entre as fontes vegetais, têm-se culturas como soja, girassol, algodão, e culturas perenes como as árvores de palmeira, Jatropha e rícino. Nas plantas os óleos acumulam-se tanto nas sementes (caso de algodão e palmeiras) como em frutos (coco e abacate). As fontes animais incluem animais domésticos e peixes (Da Silveira, 2011).

Os principais componentes de óleos e gorduras (descritos esquematicamente na fig.1 ésteres) são formados a partir das reacções entre a glicerina e AG denominados acilglicéridos ou glicéridos (Da Silveira, 2011; Pereira, 2009; Freire, 2009). Quando os três grupos hidróxidos da glicerina estão esterificados com AG, a estrutura é denominada triacilglicérido ou triglicérido (Da Silveira, 2011).

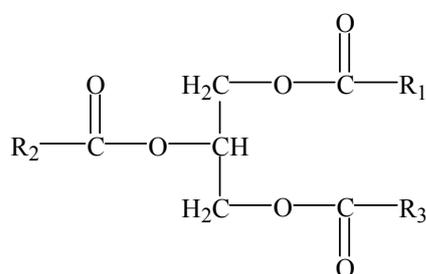
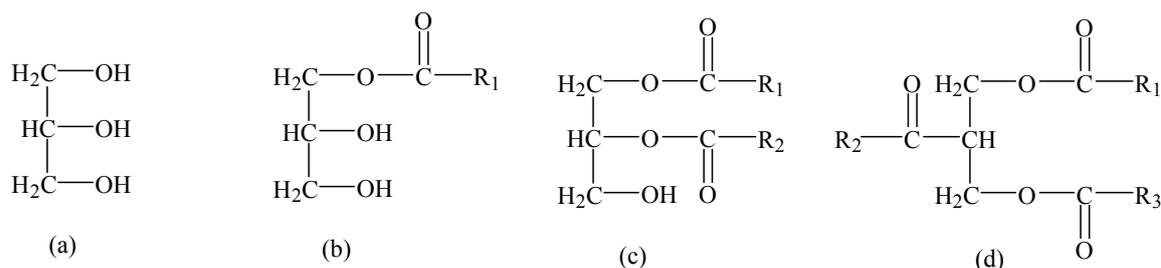


Figura 1. Fórmula geral de um triacilglicérido

Na constituição dos óleos e gorduras, também são encontrados em menor quantidade como são apresentados no esquema da fig.2, diacilglicéridos e monoacilglicéridos, formados pela esterificação de um e dois grupos hidróxido da glicerina respectivamente.



variável, podendo mudar em função do período de colheita, adubação, clima, época de plantio e tratos culturais.

Para (Solomons, 1996) o estado físico de óleos e gorduras difere devido aos radicais que representam os resíduos dos AG que são insaturados para óleos e normalmente saturados para gorduras, porém a maioria dos casos conterem uma mistura de resíduos saturados e insaturados. Muitos AG de ocorrência natural têm duas ou três duplas ligações e os óleos ou gorduras provenientes deste ácido são chamados gorduras ou óleos polinsaturados. A primeira dupla ligação ocorre comumente, entre os C₉ e C₁₀, e as outras no C₁₂ ou no C₁₅. Assim as duplas ligações não são conjugadas.

As cadeias carbônicas dos AG saturados podem ter muitas conformações mas tendem a estar completamente estendidas, pois assim é mínima a repulsão estérica entre os grupos metileno vizinhos razão pela qual organizam-se com facilidade em cristais e por serem intensas as atrações de VAN-DER-WALLS apresentam p.f. relativamente elevado que aumenta com o aumento do peso molecular (Solomons, 1996), doutro lado, os AG insaturados a dupla ligação possui a isomeria do tipo *Cis* (Campos, 2009) que exibe um ângulo de 30° em cada ligação evitando assim que a molécula interaja de modo intenso já que as interações de VAN-DER-WALLS são fracas. Esta é a razão pela qual os óleos apresentarem baixo p.f. que os confere baixa fluidez a baixas temperaturas (Freire, 2009).

A viscosidade, *p. f.*, *p. e.* e fluidez dos óleos são afectados pelo comprimento da cadeia carbónica dos triacilglicéridos porque essas propriedades são directamente proporcionais ao tamanho da cadeia carbónica desses compostos, a medida que aumenta o número de insaturações ocorre uma diminuição no valor dessas propriedades (Freire, 2009).

2.2. BIODIESEL

Biodiesel é uma fonte renovável de energia, assim como todos os combustíveis obtidos a partir de biomassa. Os óleos vegetais ou animais constituem a matéria-prima que ao passar pelo processo de conversão transforma-se em biodiesel (Burattini, 2008). Existem diferentes processos para a transformação do óleo em biodiesel tais como diluição, microemulsão, craqueamento térmico ou pirólise, esterificação e transesterificação cujo último o mais usualmente empregado (Leal, 2008; Santos, 2008),

visto a que utiliza baixas temperaturas e tem como agentes de transesterificação álcoois comuns que diminuem os custos e viabilizam o processo (Santos, 2008).

2.2.1. Transesterificação

A transesterificação consiste na conversão de um éster num outro através da reacção com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido ou alcalino (Leal, 2008) que dará uma sequência de três reacções reversíveis e consecutivas, onde cada etapa produz uma molécula de éster alquílico do AG, sendo mono e diacilglicérido os intermediários da reacção e a glicerina o co-produto como descrito no esquema da fig.4. (Santos, 2008)

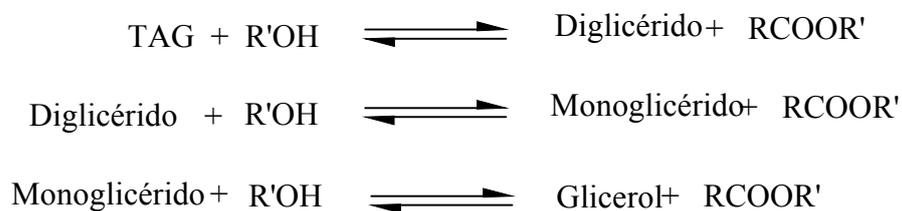


Figura 4. Esquema geral de reacção de transesterificação de triacilglicéridos

Assim este processo de transesterificação melhora as propriedades do óleo aproximando-as às propriedades do diesel fóssil como ilustra a tabela1. (Islam, 2008)

Tabela 1. Comparação das propriedades do diesel, óleo e biodiesel de *Jatropha curcas* L.

Propriedade	Diesel	óleo	Biodiesel
Densidade (Kg/m ³)	840	918	880
Viscosidade (Cst)	4.59	49.90	5.56
Poder calorífico (Kj/Kg)	42390	39774	38450
Ponto de fulgor (°C)	75	240	170
Número de cetano	45-55	45	50
Resíduo de carbono	0.10	0.44	–

2.2.2. Catalisadores

Tanto em meio ácido como em meio alcalino a reacção de transesterificação pode ocorrer, porém neste último é mais rápido, observa-se maior selectividade e minimiza a corrosão dos equipamentos. Assim os catalisadores mais eficientes neste tipo de transesterificação são *KOH* e *NaOH*. A *H₂O* e os AGL não favorecem a reacção por isso são necessários triacilglicéridos e álcool desidratados para minimizar a produção de sabão que diminui os ésteres além de dificultar a separação destes e a glicerina (Leal, 2008).

2.3. JATROPHA CURCAS LINNAEUS

Jatropha curcas L. é uma planta oriunda da América Latina, pertence à família das *Euforbiceae* que é cultivada no México, Bolívia, Peru, Brasil, nos continentes asiático principalmente na Índia e africano (Pereira, 2009). Segundo Freire, 2009 é uma planta com grande potencial de uso, sendo o óleo da sua semente o seu produto mais valioso. As principais vantagens do cultivo racional da *Jatropha curcas* L. concernem no seu longo ciclo produtivo que pode chegar aos 40 anos (Arruda et al., 2004) com um rendimento que varia amplamente de 0,4 – 12 ton/há, (Achten et al., 2008), baixo custo de produção e boa adaptação nas condições áridas e semi-áridas, crescendo também em solos moderadamente salinos, degradados e que sofrem erosão (Sarin et al., 2007) podendo também desenvolver-se nas regiões tropicais secas, nas zonas equatoriais húmidas, nos terrenos ácidos, pedregosos e sem perigo suportar longos períodos de seca como descrito na fig. 5 (Pereira, 2009).

Todas as partes da planta podem ser usadas para uma ampla gama de finalidades. O tronco pode ser usado como cobertura e protecção vegetal, a casca é rica em taninos que

podem render um bom corante azul-escuro. As folhas são utilizadas para a criação de *silks* para a tinturaria. O látex tem propriedades medicinais e pesticidas além de ser usado para a cicatrização de ferimentos. As flores atraem abelhas, o que confere um potencial para a produção de mel (Pereira 2009).



Figura 5. Desenvolvimento de *Jatropha* em vários solos

2.3.1. Classificação Botânica (Pereira, 2009)

Reino	Plantae
Subreino	Tracheobionta
Divisão	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sub Classe	Rosidae
Ordem	Euphorbiales
Família	Euphorbiaceae
Gênero	<i>Jatropha</i>
Espécie	<i>curcas</i>

2.3.2. Características Botânicas

Segundo Pereira, 2009 em geral a *Jatropha curcas* L. possui um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é de 3m podendo alcançar 5m em condições especiais. O diâmetro do tronco é de aproximadamente 20cm possui, raízes curtas e pouco ramificadas, caule liso, de lenho mole e medula desenvolvida, mas pouco resistente; possui fleuma com longos canais que se estendem até às raízes nas quais circula o látex, um suco leitoso que corre com abundância de qualquer ferimento. O tronco ou fuste é dividido desde a base, em compridos ramos, com numerosas cicatrizes

produzidas pela queda das folhas na estação seca, as quais ressurgem logo após as primeiras chuvas (Pereira, 2009).

As folhas apresentam flores masculinas e femininas na mesma planta mas em separado; as masculinas estão situadas nas extremidades das ramificações e as femininas nas ramificações (fig.6a) as amarelas diferenciam-se pela ausência do pedúnculo articulado nas femininas que são largamente pedunculadas (Pereira, 2009).

O fruto é capsular, ovóide (fig.6b) com diâmetro de 1,5 a 3,0cm com uma semente em cada cavidade, formado por um pericarpo ou casca dura e lenhosa, indiescente, inicialmente verde (fig.6a) passando a amarelo (fig.6b), castanho (fig.6c) e por fim preto quando atinge o estágio de maturação. A semente é relativamente grande; quando seca mede de 1,5 a 2cm de comprimento e 1,0 a 1,3cm de largura. Debaxo do invólucro da semente existe uma película branca (fig.6d) combinando a amêndoa, albúmen abundante, branco, oleaginoso contendo o embrião provido de dois largos cotilédones achatados (Pereira, 2009).



Figura 6. Representação da planta (a), frutos (b), sementes (c) casca e albúmen (d)

(a) http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/Jatropha_curcas.jpg

(b) http://farm8.staticflickr.com/7052/6949078701_1f78746bc1_z.jpg

(c) http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/54/J_curcas_seed_ies.jpg/685px-J_curcas_seed_ies.jpg

O peso da semente encontra-se na faixa de 0,551 a 0,797g dependendo da variedade de tratos culturais entre outros factores, de 33,7 a 45% de casca e de 55 a 66% de amêndoa. São encontrados ainda 7,2% de água, 37,5% de óleo e 55,3% de açúcares, amido, albuminóides e minerais sendo 4,8% de cinzas e 4,2 % de nitrogénio (Pereira, 2009).

2.3.3. Cultivo da *Jatropha curcas* L em Moçambique

Recentemente foi reportado que em Nacala-a-Velha (Nampula) está em curso o plantio de *Jatropha curcas* L. em modelo experimental numa área de 200ha. Contudo esta fase

experimental da produção desta cultura visa angariar toda a informação agro-ecológica, necessária em torno desta cultura. Assim está sendo cultivada naturalmente, ou seja, usando nenhuma técnica agrícola nomeadamente, irrigação, uso de fertilizantes, entre outras. Esta estratégia permite que se tenha todas as informações do desenvolvimento da planta neste solo. (O país, 2011) embora em Maio de 2009 o CPACD em associação do com o IIAM divulgou que:

- É aconselhável o plantio directo sem pré-tratamento antes do começo da época chuvosa (Novembro)
- Plantio tardio – em Fevereiro ou Março – aumenta o risco de pragas
- As melhores taxas de crescimento são obtidas em solos arenosos, com temperaturas altas e chuvas suficientes.

Mentores de alguns projectos alegam que é importante respeitar os passos para não cometer erros que foram ou estão sendo notáveis em alguns projectos que avançaram produzindo em larga escala sem mínimo conhecimento sobre a sua actividade (O país, 2011).

No distrito de Búzi e Chibabava, na província de Sofala, locais que albergam projectos de cultivo de *Jatropha curcas* L. reportou-se uma notória a satisfação da população envolvida neste âmbito pela criação de novos postos de trabalho e assistência técnica aos camponeses na produção de culturas alimentares, para além de abrirem novas linhas de acesso (O País, 2012). Infelizmente existem algumas partes não satisfeitas por ter sido introduzido o plantio desta oleaginosa numa área de aproximadamente 50ha e ter sido verificada nenhuma fluorescência (Deutsche Welle, 2011).

2.3.4. Algumas aplicações da *Jatropha curcas* L.

A casca da fruta de *Jatropha curcas* L. pode ser efectivamente fermentada resultando em matéria-prima para a produção de biogás. 1Kg de casca comprimida pode gerar aproximadamente 250L de biogás com composição de metano na faixa dos 65-68% (Islam, 2008).

Diversas partes da planta são usadas na medicina tradicional como é resumido na tab.2 (Pereira, 2009). A fig.7 elucida uma preparação do extracto metanólico das folhas de *Jatropha curcas* L. com actividade antibacteriana contra bactérias dermo patogénicas. (Bitencourt, 2011) Apesar das aplicações na medicina popular, as sementes apresentam

substâncias tóxicas. As investigações puderam demonstrar que esta actividade tóxica se deve a presença de ésteres de forbol (Pereira, 2009).



a) Folhas trituradas b) Maceração e filtração c) Evaporação do solvente

Figura 7. Uso de folhas de *Jatropha curcas* L. como antibacteriano.

A torta da semente de *Jatropha curcas* L. pode ser usada na agricultura como fertilizante, é rica em N, P, K. No Zimbábwe, é promovida como um fertilizante comercial comparado com fertilizantes produzidos com base de fezes de galinhas. Este contém uma média de 6% em N, 3% em P, 1% de K e bons traços de Ca e Mg (Islam, 2008).

Tabela 2. Aplicação da planta *Jatropha curcas* L na medicina tradicional

Tipo de acção	Local da planta				
	Sementes	Folhas	Cascas	Raiz	Látex
Vermífugo	X			X	
Purgativo	X		X	X	
Hemostático		X			
Tratamento de malária		X			
Sífilis				X	
Infecções fúngicas na boca					X
Problemas digestivos em crianças					X
Pneumonia				X	
Reumatismo		X			
Inflamações		X			

2.4. APLICAÇÕES DO ÓLEO DE *Jatropha curcas* L

Os óleos vegetais têm várias áreas de aplicação sendo algumas abaixo destacadas.

2.4.1. Aplicação do óleo como combustível

Sem levar em consideração a possível formação de depósitos de carbono, estudos citados por Islam, 2008 reportaram que o óleo vegetal pôde ser aplicado na substituição directa do diesel fóssil, onde se verificou em termos de hidrocarbonetos, a emissão de 532ppm para o óleo de *Jatropha curcas* L. contra 798ppm do diesel. Os níveis de compostos nitrogenados no fumo foram de 1162,5ppm e no diesel 1760ppm no entanto estas indicações de qualidade são melhores para o óleo de *Jatropha curcas* L. em termos de impacto ambiental.

Segundo a norma DIN é aceitável o uso de óleos vegetais num motor de combustão interna sem alteração desde que o combustível responda as condições descritas na tabela 7 do anexo VI.

2.4.2. Produção de Sabão

Devido ao alto teor de ácidos gordos o óleo de *Jatropha curcas* L. pode ser usado para produção de sabão. Conforme a fig.8 o sabão pode ser produzido através da reacção do triacilglicérido do óleo com hidróxido de sódio *NaOH* (Islam, 2008).

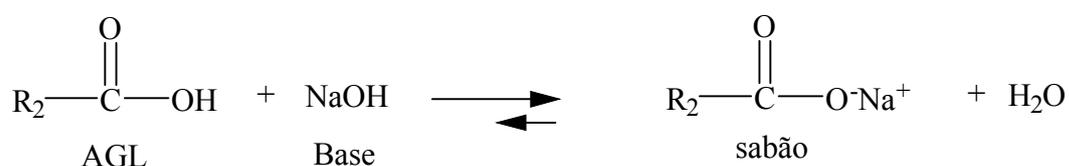


Figura 8. Reacção de saponificação de um ácido gordo com NaOH

2.4.3. Outras aplicações

O óleo pode ser aplicado directamente como fonte de iluminação na substituição de querosene também como lubrificador em motores. A aplicação como querosene contribui significativamente na conservação do meio ambiente pois a dependência significativa não só da lenha da floresta como da importação de óleos diminuirá o índice de desflorestamento e conserva o nível de CO₂. (Islam, 2008)

2.5. EXTRACÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

Segundo Pereira, 2009 óleos ou gorduras vegetais podem aparecer em diversas partes da planta e em especial nas sementes onde se acumulam em maior quantidade. Para extraí-los é necessário aplicar fundamentalmente duas técnicas de extracção por pressão em

que se usam prensas hidráulicas e por aplicação de solventes voláteis que é normalmente usado em laboratórios devido ao seu grau de extracção que é maior.

2.5.1. Extracção com solventes orgânicos

A extracção por solvente é uma operação unitária simples que foi aplicada pela primeira vez em 1835 por Robiquet na extracção de compostos constituintes de flores (Pereira, 2009).

Antes de ser feita a extracção é necessário saber em que condições a matéria-prima a usar se encontra principalmente quanto ao seu teor de humidade. As sementes são seres constituídos de água e matéria seca. O termo teor de humidade refere-se a quantidade de água existente na semente em relação com o peso total. Na matéria seca das sementes encontram-se os carboidratos, as proteínas, o óleo, os minerais e as vitaminas (Goldfarb et al., 2008).

Neste processo o controlo do teor de humidade das sementes está relacionado também com armazenamento. A quantidade ideal é de 2-6% valores superiores a 8% devem ser considerados muito húmidos. Por essa razão recomenda-se a secagem do material extractor (aparelhagem) e a matéria-prima antes de ser efectuado o processo de extracção (Beerens & Van Eijck, 2009).

As componentes contidas em uma matriz sólida são extraídas dissolvendo-as em um solvente líquido. Este processo é conhecido como lixiviação ou extracção sólido - líquido. A solução obtida chamada micela (óleo + solvente) é removida do extractor e encaminhada para um evaporador para a remoção do solvente. Depois que o solvente é removido completamente, obtem-se um extracto livre do solvente (Pereira, 2009).

Como qualquer outra oleaginosa o teor de óleo nas sementes de *Jatropha curcas* L. pode variar segundo o local da sua cultura. A tabela 3 mostra a quantidade de óleo extraído por Soxhlet com o solvente n-hexano nas sementes de algumas regiões do mundo.

Tabela 3. Teores do óleo da *Jatropha curcas* L. de algumas regiões do mundo

Local	Teor (%)	Referência
Índia	38,0	(<i>Bhagat et al., 2011</i>)
Brasil (Minas Gerias)	42,9	(<i>Pereira, 2009</i>)
África do Sul	42,2	(<i>Islam et al., 2011</i>)
Cabo Verde	44,2	(<i>Islam et al., 2011</i>)
Vietname	48,4	(<i>Islam et al., 2011</i>)
Indonésia	48,8	(<i>Islam et al., 2011</i>)

2.6. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

2.6.1. Humidade

É importante o conhecimento ou a determinação do teor de água no óleo devido ao impacto que causa nas propriedades durante o armazenamento das sementes como óleo ou no processo de produção de biodiesel, bem como na aplicação directa do mesmo como combustível (De Abreu e De Oliveira, 2010). Estudos afirmam que para a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação usando o meio alcalino, uma das propriedades que o óleo deve ter é a isenção completa de humidade (De Abreu e De Oliveira, 2010), isto porque a água presente no meio pode provocar a reacção de hidrólise (fig.9) e a consequente formação de sabões (fig.8) (De Abreu e De Oliveira, 2010; Dos Santos, 2010) devido a interacção do catalisador com AGL. Além disso resulta numa queda de solubilidade do óleo na fase alcoólica, com consequente queda de rendimento dos ésteres etílicos (Dos Santos, 2010).

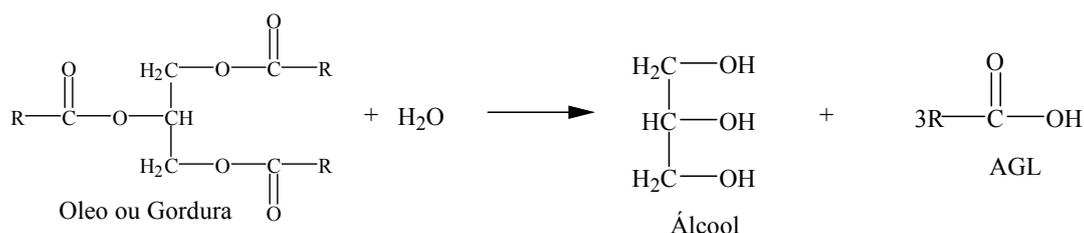


Figura 9. Reacção de formação de ácidos gordos livres pela hidrólise de triacilglicéridos

Ao biodiesel a água pode dar uma aparência escura e contribuir para a formação de emulsão especificamente com o combustível residual, esta também deteriora o óleo devido ao crescimento microbiano que culmina com a sua degradação obstruindo o processo de queima deste no motor (Rand, 2003).

2.6.2. Densidade

A densidade (ρ) relaciona a massa e o volume de uma substância ou mistura de substâncias, por isso, pode ser usado como factor de conversão entre essas duas grandezas. A densidade relativa (ρ_r) de uma substância é a relação entre a densidade da substância e a de referência em condições específicas, ou seja:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \quad \text{Eq. 1}$$

Para líquidos e sólidos, normalmente, a substância de referência é a água líquida a 4°C, para a qual se tem $\rho_{H_2O(l)} = 1000 \text{ Kg/m}^3$ (Da Silveira, 2011).

A densidade de substâncias puras ou misturas líquidas, praticamente não varia com a pressão, mas é mais sensível com variação da temperatura devido a expansão do volume provocada pelo aumento deste parâmetro que conseqüentemente reduz a densidade (Da Silveira, 2011).

Os valores da densidade de diferentes tipos de óleos e gorduras não são vulgarmente conhecidos embora eles possam ser encontrados na literatura como a tabela 4.

Tabela 4. Densidade de alguns óleos a 25°C

Óleo	Soja	Milho	Arroz	Girassol	Algodão	Oliva
$\rho_{(g/cm^3)}$	0,883	0,875	0,887	0,877	0,875	0,879

A densidade dos óleos é influenciada pela sua composição química, número de constituintes e temperatura do meio em que é efectuada a análise. (Shahidi, 2005) O factor temperatura pode ser observado nos dados experimentais expostos na tabela 5, onde se determinou a densidade do biodiesel de soja a diferentes temperaturas (Da Silveira, 2011).

Tabela 5. Densidade de biodiesel de soja a diversas temperaturas

t° (°C)	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
$\rho_{(g/cm^3)}$	0,894	0,891	0,888	0,884	0,881	0,878

De acordo com os dados representados na tab.5 segundo Chakrabarty, 2009 durante o processamento a densidade dos óleos e gorduras decresce linearmente com o acréscimo da temperatura. A densidade muda por unidade de temperatura que é aproximadamente 0,0005 – 0,001, dependendo do grau de insaturação da cadeia e da diferença da temperatura.

2.6.3. Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática do óleo é uma propriedade que expressa a resistência oferecida pelo mesmo ao escoamento sob gravidade (Melo, 2010). Também é comumente percebida como a resistência do material ao despejo, dessa forma quanto maior for esta propriedade menor é a velocidade que o fluido se movimenta e menor será a quantidade de matéria transportada pelo mesmo (Oliveira, 2012).

Segundo Melo, 2010 este parâmetro é uma propriedade variável nos óleos vegetais e depende do grau de insaturação e tamanho da cadeia do AG que os compõe. A presença dessas insaturações na molécula torna as interações moleculares menos eficientes (devido ao impedimento espacial) que dão menor viscosidade.

A viscosidade depende da temperatura, como mostra a tabela 6, diminui consideravelmente com o aumento deste parâmetro e os valores relatados sem respectiva especificação das condições em que foram obtidos não têm algum valor técnico (Da Silveira, 2011). Esta grandeza é medida por viscosímetros, a partir dos quais, geralmente se determina o tempo que certo volume de líquido leva para escoar através de um orifício de um capilar (Da Silveira, 2011; Oliveira, 2012).

Uma vez determinado o valor de viscosidade da substância (óleo) tem-se a ideia de quanto pode lubrificar as partes de um motor (Oliveira, 2012).

A determinação da viscosidade nos óleos vegetais é importante e pode limitar a escolha da matéria-prima que dará origem ao biodiesel. A viscosidade nos óleos pode favorecer as propriedades de lubrificidade do biodiesel entretanto, valor elevado para este parâmetro pode gerar um produto fora das especificações que regem os padrões de qualidade do biodiesel (Melo, 2010).

$$v = C_{st} \cdot t \quad \text{Eq. 2}$$

C_{st} = Constante de viscosímetro

t (s) = Tempo de escoamento da amostra no viscosímetro

Tabela 6. Viscosidade cinemática em mm^2/s de alguns óleos vegetais em temperaturas variadas (Da Silveira, 2011)

$T(^{\circ}C)$	Soja	Girassol	Milho	Algodão	Canola
20	59,0	58,3	67,6	67,7	73,1
30	41,2	41,3	47,4	47,3	50,5
40	29,5	29,1	32,3	33,4	35,4
50	22,3	21,3	24,8	24,6	25,2
60	16,7	16,4	18,4	18,0	19,1
70	12,6	12,6	14,0	14,0	14,5

2.6.4. Teste do Frio

O teste do frio é a determinação da resistência à cristalização de um óleo. A não presença de cristais ou a não formação de turvação a uma determinada temperatura é

indício de que se está perante uma matéria que resiste a temperaturas baixas. Assim assegura-se que os óleos mantenham a sua clareza nas condições de armazenamento acima citadas (Nielsen, 2010).

Embora Moçambique apresente um clima predominantemente tropical a relevância da determinação deste parâmetro vem dar informação acerca das condições térmicas de armazenamento deste produto.

2.6.5. Ponto de Nuvem

O ponto de nuvem ou névoa é a temperatura à qual uma nuvem é formada em uma gordura líquida devido ao começo de cristalização (Nielsen, 2010).

As temperaturas abaixo do ponto de nuvem, o crescimento e a aglomeração continuam até os cristais tomarem porções grandes o que restringe ou impede o fluxo livre do combustível nas tubulações e filtros (Costa, 2006).

2.6.6. Ponto de Congelamento

É a temperatura que o óleo não escorre mais de uma proveta quando esta estiver inclinada. O ponto de congelamento para o caso de aplicação do óleo como lubrificante deve ser o mais baixo possível, de modo a facilitar que o motor entre em movimento depois de estacionamento prolongado sob temperaturas inverniais. Nas regiões temperadas o óleo deve possuir o ponto de congelamento de pelo menos -16°C . (Chollet, 1996)

2.7. ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS

2.7.1. Índice de Acidez

Um dos parâmetros que dão a conhecer o nível de conservação do óleo é o I_A este é definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os AGL de 1,0 g da amostra (Pascuet e Zerebon, 2004).

A medição da acidez reflecte normalmente o teor de ácidos hidrolisados de um óleo ou uma gordura fig.9 (Nielsen, 2010).

O valor de AGL refere-se a percentagem de massa, determinada em função de um ácido específico, como por exemplo ácido oleico (Nielsen, 2010), ou ácido linoleico (Costallat et al., 2002).

Sendo dependente da hidrólise parcial da matéria gorda o I_A varia com as condições de processamento e armazenamento que se relaciona intimamente com o grau de pureza e

qualidade da matéria gorda (Moretto e Fett, 1998). O armazenamento é susceptível a ocorrência do processo de decomposição que é acelerado por aquecimento e pela luz por isso, a determinação do I_A é relevante, uma vez que, através dela pode-se quantificar a formação de AGL (Freire, 2009).

Os altos valores de I_A têm um efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes além disso, podem catalisar reacções intermoleculares dos triacilglicéridos, ao mesmo tempo que afectam a estabilidade térmica e oxidativa do combustível na câmara de combustão (Freire, 2009). Resumido em forma da tabela 7 diversos trabalhos da literatura reportam o índice de acidez do óleo de *Jatropha curcas* L. de várias regiões.

Tabela 7. Índice de acidez do óleo de *Jatropha curcas* L. de sementes colectadas em várias regiões e extraído em Soxhlet com n – hexano como solvente

Local	I_A mg/g	AGL mg/g	Referência
Índia	1,86	10,4	<i>Bhagat et al., 2011</i>
Cabo Verde	0,8	1,1	<i>Islam et al., 2011</i>
África do Sul	0,4	0,9	<i>Islam et al., 2011</i>
Brasil (Minas Gerais)	16,2	-	<i>Pereira, 2009</i>

Achten et al. 2008 em seus estudos sobre *Jatropha curcas* L., relatam que o índice de acidez do óleo e do biodiesel etílico dessa oleaginosa varia de 0,92 - 6,16 mg KOH/g e 0,06 - 0,5 mg KOH/g, respectivamente.

2.7.2. Índice de Iodo

É definido como a massa, em gramas de iodo molecular, consumida na reacção de adição às duplas ligações entre átomos de carbono presentes em 100g de óleo ou gordura. Também é considerado como medida de insaturação, apesar de não definir o tipo de AG (Alencar, 2006). Um valor alto indica maior conteúdo de AG não saturados no óleo o que confere o óleo na forma de biodiesel propriedades de fluxo frio melhores mas com um impacto negativo na estabilidade do mesmo (Islam et al., 2011) e segundo Da Silva, 2005 pode ocorrer polimerização e formação de depósitos de carbono no motor.

Além do efeito na densidade e viscosidade o número de insaturações também exerce uma grande importância na estabilidade oxidativa do óleo (Lôbo e tal., 2009) que prejudicaria a aplicação industrial do óleo e biodiesel como lubrificante e combustível respectivamente. Entretanto, óleos vegetais com alto I_I podem ser aproveitados como óleos secantes em tintas industriais quando se deseja a formação de um filme polimérico sobre pinturas (Da Silva, 2005).

Este parâmetro pode ser determinado pelo método de Wijs ou por cálculo. O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas. A fixação do iodo ou de outros halogéneos dá-se nas ligações duplas dos ácidos gordos segundo a fig.10, enquanto o I_I determinado por cálculo aplica-se à análise de triacilglicéridos, AGL e seus produtos hidrogenados. Este método determina I_I de óleos directamente da composição de AG insaturados obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa (Pascuet & Zerebon, 2005).

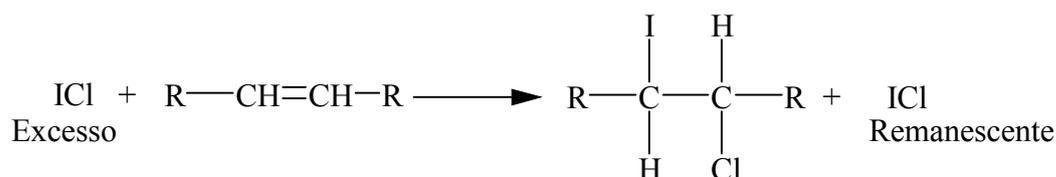


Figura 10. Reacção de halogenação das insaturações

2.7.3. Índice de Saponificação

O I_S é a quantidade em miligramas de KOH necessária para saponificar 1g de amostra de óleo ou gordura (fig.11) (Pascuet & Zenebon, 2005) com este parâmetro é possível estimar o peso molecular médio de um óleo ou uma gordura e pode ser utilizado ainda para o cálculo do rendimento da reacção da síntese do biodiesel (Krause, 2008).

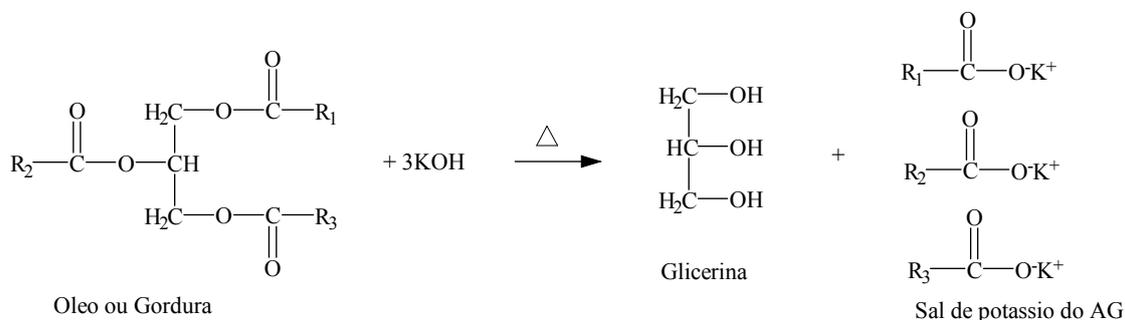


Figura 11. Reacção de produção de sabões de potássio

A reacção de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração, a estabilidade segundo as condições de conservação e armazenamento, controle de qualidade

verificando se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações (Pereira et al. 2010).

2.7.4. Índice de Peróxidos

O I_p é definido como o número de miliequivalentes de peróxidos por quilograma de amostra. Esta é uma determinação volumétrica redox (Nielsen, 2010).

Os peróxidos são os produtos iniciais maioritariamente presentes no processo de auto oxidação (fig.12) e frequentemente utilizam-se para monitorizar a evolução das primeiras etapas da oxidação lipídica. Ao longo do processo oxidativo o seu valor cresce até um máximo, a partir do qual volta a diminuir e embora algumas vezes se tenha já correlacionado a sua presença com o desenvolvimento de aromas e sabores a ranço os resultados são frequentemente inconsistentes (Salavessa e Maior, 2009).

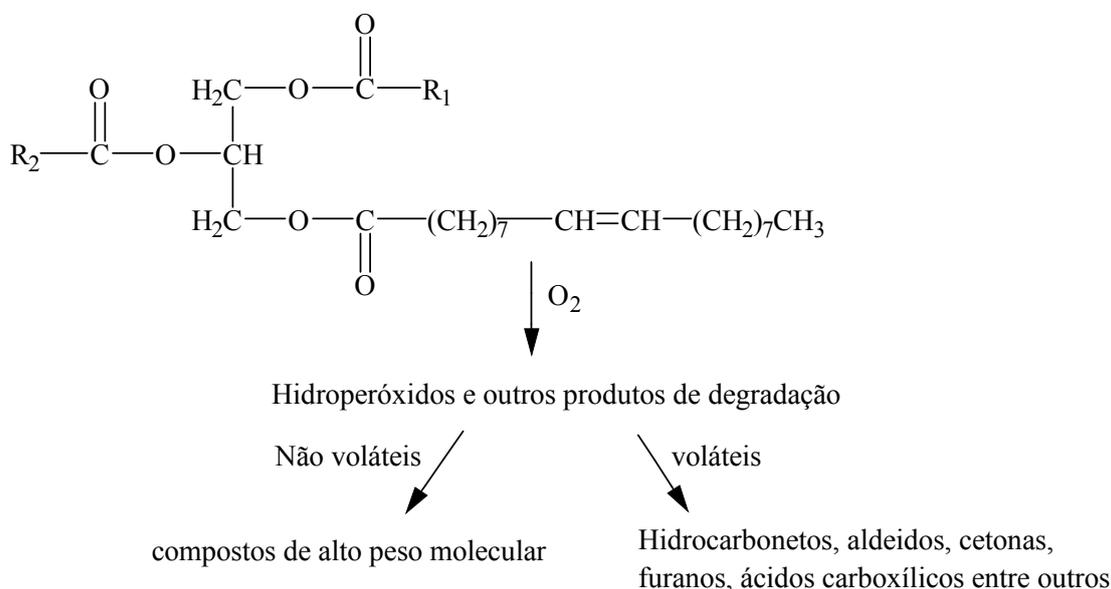


Figura 12. Reacção de oxidação de óleos ou gorduras

Baixos valores de I_p podem representar o início do processo de oxidação (Nielsen, 2010). A tabela 8 citada por Costa, 2006 mostra I_p de vários tipos de óleos vegetais onde este mesmo autor refere que este índice não deve ultrapassar o valor de 10 meq/kg.

Tabela 8. Índice de peróxidos de alguns óleos vegetais

Óleos vegetais	I_p meq/Kg
Algodão	Máximo 10
<i>Jatropha curcas</i> L	9,98
Amendoim	Máximo 10
Gergelim	Máximo 10
Girassol	Máximo 10
Soja	1,9 – 5,5

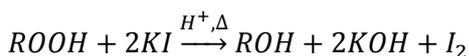


Figura 13. Reacção de oxidação de iodo com compostos provenientes da oxidação de óleos

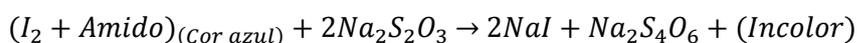


Figura 14. Reacção de redução iodo para a quantificação de peróxidos na amostra

2.8. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A cromatografia é um método empregado de forma ampla e que permite a separação, identificação qualitativa e determinação quantitativa de componentes químicos em misturas complexas. Nenhum outro método de separação é tão poderoso e de aplicação tão generalizada como a cromatografia (Skoog et al., 2006).

O desenvolvimento das técnicas para a elucidação qualitativa e quantitativa das espécies químicas como o caso de GC-MS possibilitou o crescimento do estudo de óleos e gorduras, desenvolvendo a sua composição completa em ácidos gordos e em tempo relativamente curto (Melo, 2010).

Na cromatografia gasosa a amostra é vaporizada e passa por uma coluna com temperatura compatível para mantê-la nesse estado. Um gás sob pressão transportará a amostra pela coluna que irá reter por mais ou menos tempo os seus componentes de acordo com a afinidade, permitindo a separação da mistura de componentes da amostra analisada (Freire, 2009).

2.8.1. Perfil de ácidos gordos de óleos vegetais

As cadeias dos ácidos gordos representam 95% da composição dos triacilglicéridos e além de serem determinantes na classificação entre óleos e gorduras, são responsáveis pela diversificação entre eles. Os ácidos gordos diferem basicamente pelo comprimento

da cadeia constituída por átomos de C e H e pelo número de posições das ligações duplas (Silva, 2008).

De modo a viabilizar a análise cromatográfica os óleos passam por um processo em que os constituintes gordos são convertidos em compostos mais voláteis como os ésteres metílicos destes ácidos, favorecendo assim o processo de elucidação da amostra. Além dessa importância este processo evita a reação entre os ácidos gordos e a fase estacionária das colunas capilares utilizadas nas análises de GC-MS (Melo, 2010).

Olhando algumas referências foi possível reunir na tabela 9, várias informações a respeito do perfil de ácidos gordos de óleos de *Jatropha curcas* L. que são úteis para avaliar os resultados obtidos na análise feita nesta tese.

Tabela 9. Perfil dos ácidos gordos do óleo de *Jatropha curcas* L

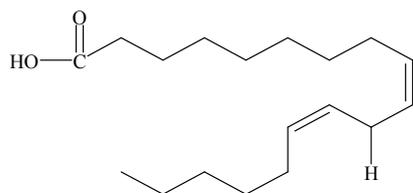
Referência	Percentagem de cada ácido gordo					
	Palmitico	Palmitoleico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolénico
<i>Kumar et al., 2010</i>	13-14	1-1.5	6-7	41-43	34-35	-
<i>Pereira, 2009</i>	13,47	0,78	5,48	40,40	37,77	-
<i>Freire, 2009</i>	13,8	0,75	4,8	35,8	44,4	0,1

2.8.2. Índice de Oxidação

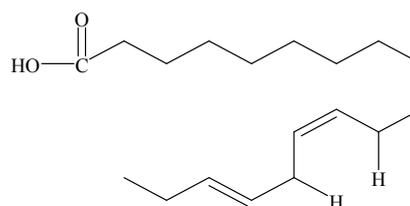
Através dos resultados do perfil de ácidos gordos pode-se calcular o índice de oxidação que dá informações úteis à medida que auxiliam, definindo muitas vezes as condições de tempo de armazenamento. Também pode ser usado para prever a tendência de oxidação da matéria gorda (Melo, 2010). Este índice pode ser calculado pela equação 3 (Melo, 2010)

$$I_o = \frac{0,02(\%oleico) + (\%linoleico) + 2(\%linolénico)}{100} \quad Eq. 3$$

Comparando-se os óleos com variados teores de mono-insaturados com os ricos em poli-insaturados (fig.15), estes últimos contêm posições bis-alílicas como é por exemplo o caso do ácido linoleico com duplas ligações em C-9 e um hidrogénio bis-alílico em C-11, à medida que o número de H nas posições bis-alílicas aumenta, é esperado o aumento da velocidade de oxidação (Melo, 2010).



(a) Ácido linoleico com H na posição bis-aliílica



(b) Ácido linoléico com dois H na posição bis-aliílica

Figura 15. Representação das posições bis-aliílicas dos ácidos linoleico e linoléico

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PROVENIÊNCIA DA AMOSTRA

Amostra I - Sementes de *Jatropha curcas* L. proveniente da província de Sofala, distrito de Búzi, fornecidas pela empresa GALPBUZI. A amostra chegou de Búzi condicionada num saco plástico depois de recebida ela foi estendida num saco durante um período indeterminado como indica a fig.16.



Figura 16. Amostra de sementes de *Jatropha curcas* L

Amostra II - Sementes de *Jatropha curcas* L. proveniente da província de Tete. Esta amostra esteve condicionada em caixa onde foi conservada num ambiente fresco e seco.

Amostra III - Óleo de *Jatropha curcas* L. proveniente da província de Inhambane. Esta amostra esteve condicionada num recipiente plástico de 20 litros cuja conservação esteve ao abrigo da luz.

Trabalhou-se com a amostra I. As amostras II e III foram usadas apenas para determinação do perfil dos ácidos gordos

3.2. ANÁLISE DA MATÉRIA – PRIMA

3.2.1. Determinação das dimensões da semente

Com ajuda de um lápis desenhou-se 100 figuras referentes ao mesmo número de sementes num papel A4 seguindo as bordas, com uma régua mediu-se a largura e o comprimento para cada.

3.2.2. Determinação da composição em massa dos constituintes da amostra

Com uma balança determinou-se a massa das sementes com casca, sem casca e a da própria casca. Para obter-se o albúmen as sementes foram descascadas com auxílio de uma espátula com as mãos protegidas. A fig.17 mostra sementes com casca e albúmen de *Jatropha curcas* L.



Figura 17. A imagem (a) reporta uma porção de sementes com casca e a imagem (b) uma porção de sementes sem casca (albúmen)

3.2.3. Determinação da humidade e do material volátil

Materiais

- Estufa
- Balança
- Excitador
- Cadinhos de porcelana
- Pinça
- Espátula de metal

Procedimento

Tarou-se previamente os cadinhos a uma temperatura de 105°C. Adicionou-se em cada um, aproximadamente 5g de amostra (semente sem casca ou albúmen), levou-se à estufa (fig.18) a mesma temperatura durante o tempo suficiente para a que a variação da massa não fosse muito significativa e registou-se o seu peso.



Figura 18. Estufa usada na determinação da humidade das sementes e do óleo de *Jatropha curcas* L.

3.3.TÉCNICA DE EXTRACÇÃO DO ÓLEO DE JATROPHA

➤ **Preparação da amostra e extracção por Soxhlet**

Deitou-se aproximadamente 9,5g de albúmen num almofariz, acresceu-se 1,0g de areia e triturou-se com auxílio de um pestilo. Preparou-se uma espécie de copo de papel de filtro com diâmetro compatível ao do extractor Soxhlet, a neste papel introduziu-se o triturado com auxílio de uma espátula.

➤ **Montagem do aparelho Soxhlet**

Determinou-se a massa do balão de destilação seco que se pretendeu colher o extracto. Completou-se a montagem do aparelho Soxhlet como a fig.19 juntando o balão de destilação ao sifão por fim conectou-se o condensador com o sistema de água ligado.

➤ **Processo de extracção**

Introduziu-se pela saída do condensador o solvente n-hexano, uma quantidade suficiente para duas descargas, incluindo a quantidade usada para lavar o remanescente no almofariz.

Iniciou-se a circulação de água e de seguida ligou-se a fonte de calor que se regulou depois do início da ebulição do solvente.



Figura 19. Esquema de aparelhos Soxhlet

Depois de 3h terminou-se a extracção pela extinção da fonte de calor e 30min depois a circulação da água.

➤ **Determinação do teor do óleo**

Desmontou-se o aparelho Soxhlet e a quantidade remanescente de solvente no sifão foi introduzido no balão de destilação contendo a micela. Separou-se a micela por um rota vapor a 60°C segundo a fig.20.



Figura 20. Separação de óleo e solvente através do rota vapor

Depois deste processo determinou-se o peso do balão e levou-se ao excicador. No dia seguinte retirou-se do excicador e determinou-se a massa do balão e voltou-se a conservar no excicador. Diariamente repetiu-se o procedimento até se verificar uma diferença na perda de massa desprezível.

3.4. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO DE *JATROPHA CURCAS L.*

3.4.1. Determinação da humidade e do material volátil

Para a determinação deste parâmetro aplicou-se o procedimento descrito em 3.2.3. cujo teor calculou-se usando a equação 4.

$$\%w = \frac{100 * N}{P} \quad \text{Eq. 4}$$

- N = Número de gramas de material volátil na amostra
- P = Massa da amostra contendo o material volátil

3.4.2. Determinação do resíduo por incineração (cinzas)

Material

- Cápsulas de porcelana
- Bico de Bunsen
- Placa de amianto
- Tripé
- Balança analítica
- Mufla
- Papel de filtro
- Excicador

Procedimento

Aproveitando o material proveniente da determinação da humidade adicionou-se em cada cadinho uma pequena porção de papel de filtro e carbonizou-se com o bico de Bunsen em uma chama baixa como mostram as duas primeiras imagens (a) e (b). De seguida incinerou-se na mufla a 550°C segundo as imagens (c) e (d) da fig.21. Resfriou-se no excicador até temperatura ambiente e pesou-se.

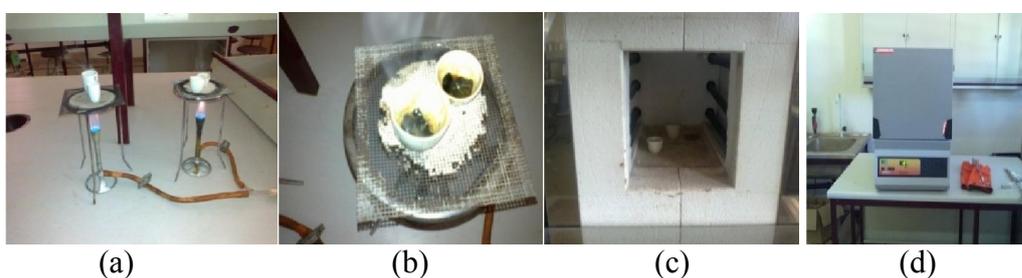


Figura 21. Carbonização em bico de Bunsen e incineração a 550°C das amostras

Cálculo

$$\%C = \frac{p \times 100}{P} \quad \text{Eq. 5}$$

p – massa das cinzas

P – massa da amostra

3.4.3. Determinação da densidade relativa

Material

- Balão de 10mL
- Banho de 28°C
- Termómetro
- Balança analítica

Procedimento

Fundiu-se a amostra, filtrou-se com um papel de filtro para remover as impurezas e traços de humidade. Aqueceu-se até t° de 20 – 23°C . Adicionou-se a amostra cuidadosamente pelas paredes do recipiente do balão volumétrico para prevenir a formação de bolhas de ar até perfazer o menisco. Fechou-se e mergulhou-se no banho-maria a temperatura de $28 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Conservou-se o conjunto imerso na água e esperou-se até atingir a temperatura acima descrita por 30min. Retirou-se do banho e secou-se, evitando o manuseio excessivo. Pesou-se e calculou-se a densidade.

Cálculo

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad \text{Eq. 6}$$

m = Massa do óleo

V = Volume do recipiente

3.4.4. Determinação da viscosidade

Material

- Viscosímetro de Ostwald
- Banho – Maria
- Termómetro
- Sistema de sucção
- Cronómetro
- Gelo
- Água quente

Procedimento

Montou-se o banho segundo a fig. 22, deixou-se o sistema ter t° constante antes de se realizar cada medida. Limpou-se o viscosímetro com água destilada e mediu-se o escoamento das substâncias cronometrando o tempo. Inicialmente determinou-se a constante de viscosímetro obtendo o tempo de escoamento da água a 10, 20 e 30°C. Depois da determinação da constante usou-se aproximadamente a mesma quantidade de volume usada nos ensaios com a água para a amostra de óleo de *Jatropha curcas* L e determinou-se o tempo de escoamento a 40°C.



Figura 22. Esquema de determinação de viscosidade com o viscosímetro de Ostwald

A viscosidade cinemática é obtida multiplicando o tempo de escoamento pela constante de viscosímetro segundo a Eq. (2).

3.4.5. Teste de frio e Ponto de nuvem

Material

- Copo de precipitação
- Tubo de ensaio
- Termómetro
- Manta eléctrica
- Gelo
- Pipeta de 10mL
- Sal de cozinha (*NaCl*)

3.4.6. Procedimento para teste de frio

Deitou-se num tubo de ensaio 5mL da amostra, submeteu-se num banho de gelo (0°C) durante 5,5h e observou-se a possibilidade de formação de cristais.

3.4.7. Procedimento para ponto de nuvem

Aqueceu-se a amostra até uma temperatura de 130°C e depois é arrefecida por agitação. Submeteu-se a amostra num banho de gelo com sal até turvar a esta temperatura de formação dos primeiros cristais designou-se ponto de nuvem.

3.4.8. Ponto de congelamento

Material

- Um tubo de ensaio
- Banho de gelo
- Sal de cozinha
- Termómetro

Procedimento

Colocou-se cerca de 10mL de amostra de óleo no tubo de ensaio seco. Esfriou-se o tubo contendo a amostra na mistura de água, gelo e sal, de modo que a temperatura do líquido alcançasse o seu ponto de congelamento. Com o termómetro, agitou-se suavemente o líquido até que ele começou a solidificar. Tomou-se como ponto de congelamento a temperatura mais elevada observada durante a solidificação e que se manteve constante por cerca de um minuto.

3.5. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ÓLEO DE *JATROPHA CURCAS* L.

3.5.1. Determinação do índice de acidez

Material

- Balança
- Erlenmeyer de 250mL
- Proveta de 50mL e 100mL
- Bureta de 25mL

Reagentes

- Solução de éter - álcool (2:1) neutra
- Solução de fenolftaleína
- Solução de NaOH a 0,1M

Procedimento

Pesou-se aproximadamente 2g de amostra de óleo num frasco Erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 25mL da solução éter – álcool (2:1) neutra, agitou-se moderadamente e adicionou-se duas gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com a solução de hidróxido de sódio a 0,1M até o aparecimento da cor rósea, a qual persistiu por mais de 30segundos. O mesmo procedimento foi feito para o branco.

$$I_A = \frac{v \times C \times 40}{m_a} \quad \text{Eq. 7} \quad \%AGL = \frac{v * C * 282}{m_a} \times 100\% \quad \text{Eq. 8}$$

v = nº de mL de NaOH gasto

C = Concentração da solução titulante

m_a = Massa da amostra em g

40 = Massa relativa de NaOH

282 = Massa do ácido linoleico

3.5.2. Determinação do índice de peróxidos

Material

- Balança
- Bureta de 25mL
- Proveta de 50mL
- Erlenmeyer de 250mL com tampa esmerilada
- Pipeta graduada de 1mL

Reagentes

- Ácido acético glacial
- Iodeto de potássio
- Clorofórmio
- Solução de ácido acético – clorofórmio (3:2)
- $Na_2S_2O_3$ 0,1N e 0,01N
- Amido insolúvel

Procedimentos

Pesou-se ($5 \pm 0,05$) g da amostra num Erlenmeyer de 250mL. Adicionou-se 30mL de solução de ácido acético – clorofórmio (3:2) e agitou-se até à dissolução. Adicionou-se 0.5mL da solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz durante 1min. Adicionou-se 30mL de água recentemente fervida e 70mL de água fria e titulou-se com $Na_2S_2O_3$ a 0,1N. Com o desaparecimento da cor amarela adicionou-se 0,5mL de solução indicadora de amido e sob agitação constante procedeu-se com a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. O mesmo procedimento foi feito mas sem a amostra para obtenção de dados do branco.

$$I_p = \frac{v * N}{m} 1000 \quad \text{Eq. 9}$$

v = Volume do agente titulante $Na_2S_2O_3$

N = Concentração normal da solução titulante $Na_2S_2O_3$

m = Massa da amostra

3.5.3. Índice de Saponificação

Material

- Balão de destilação
- Papel de filtro
- Condensador
- Bureta de 50mL
- Banho-maria

Reagentes

- Solução de ácido clorídrico 0,5M
- Etanol
- Água destilada
- Solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% *m/v*
- Hidróxido de potássio *KOH*
- Solução de fenolftaleína

Procedimentos

Filtrou-se a amostra com um papel de filtro para remover as impurezas e traços de humidade. Pesou-se 5g da amostra num balão de destilação e adicionou-se 50mL da solução alcoólica de KOH. Conectou-se o condensador e deixou-se ferver suavemente até completar a saponificação num período aproximado uma hora. Após o resfriamento do frasco lavou-se a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectou-se o condensador e adicionou-se 1mL de indicador fenolftaleína e titulou-se com ácido clorídrico a 0,5M até o aparecimento da cor rósea. O mesmo procedimento foi usado para o branco.

$$I_s = \frac{(B - S) \cdot C \cdot 56,1}{m} \quad \text{Eq. 10}$$

56.1 = Massa relativa de KOH

m = Massa da amostra

B = Volume do HCl gasto no branco

C = Concentração de HCl

S = Volume do HCl gasto na amostra

3.6. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

3.6.1. Determinação do perfil de ácidos gordos

O perfil de ácidos gordos foi determinado através do método 344/IV. Análise cromatográfica em fase gasosa dos ésteres metílicos descrito na técnica de análise de IAL. (Ver em anexo vii)

3.6.2. Índice de Iodo

O I_I foi determinado com base nos resultados obtidos na cromatografia gasosa, que provêm da determinação do perfil de ácidos gordos do óleo cujo valor é calculado pela Eq. 11:

$$I_1 = \text{ácido hexadecanóico} \times 0,950 + \text{ácido octadecanóico} \times 0,860 \\ + \text{ácido octadecadienóico} \times 1,732 + \text{ácido octadecatrienóico} \times 2,616 \\ + \text{ácido eicosanóico} \times 0,785 + \text{ácido erúxico} \quad \text{Eq. 11 (Nielsen, 2010)}$$

3.6.3. Índice de Oxidação

O I_0 é analogamente calculado com base nos resultados obtidos na cromatografia gasosa como no caso de I_1 cujo foi obtido a partir da equação 3.

4. ANÁLISE DE RESULTADOS E SUA INTERPRETAÇÃO

4.1. SEMENTES DE *JATROPHA CURCAS* L.

4.1.1. Dimensões das sementes

Os dados referentes as medidas do comprimento e da largura de cada semente estão disponíveis no anexo (**anexo iii tabela 1**)

$$C = \frac{189,4cm}{100} = 1,89cm \quad L = \frac{116,4cm}{100} = 1,16cm \\ \mathbf{C = 1,9cm} \quad \mathbf{L = 1,2cm}$$

Segundo descrições botânicas citadas por Pereira, 2009 as sementes secas de *Jatropha curcas* L. estão na faixa dos 1,5 a 2cm em comprimento e 1,0 a 1,3cm em largura. Através das medições feitas (mesmo sem o uso dos instrumentos adequados como paquímetro) e os respectivos cálculos observou-se que as sementes desta amostra enquadram-se nesta faixa.

4.1.2. Composição em massa dos constituintes

Tabela 10. Resultados da massa referente a 100 sementes

$m_a(g)$	$\bar{m}_a(g)$	$m_c(g)$	$m_s(g)$
63,884	0,639	24,446	38,847

\bar{m}_a = Massa média de cada semente

m_a = Massa das sementes com casca

m_c = Massa das cascas

m_s = Massa das sementes sem casca (albúmen)

%C = Percentagem da casca na semente

%S = Percentagem do albúmen na semente

$$\%C = \frac{24,446\text{g}}{63,884\text{g}} \cdot 100\% = \mathbf{38,3\%}$$

$$\%S = \frac{38,847}{63,884} \cdot 100\% = \mathbf{60,8\%}$$

Nesta análise obteve-se %C = 38,2%, % m_s = 60,8% e \bar{m}_a = 0,638g enquadram-se na descrição botânica citada por Pereira, 2009 cujos intervalos são [33,7; 45]%, [56; 66]% e [0,551; 0,797]g respectivamente em que cada amostra depende das condições em que foi cultivada a planta.

4.1.3. Humidade e do material volátil

Tabela 11. Resultados das massas obtidas na determinação do teor de humidade das sementes

<i>i</i>	$m_a(g)$	$m_{as}(g)$	$m_w(g)$	$\%w(g)$
1	5,014	4,884	0,130	2,6
2	5,027	4,886	0,141	2,8
3	5,013	4,866	0,147	2,9
4	5,057	4,907	0,150	2,9

$$\% \bar{w} = \mathbf{2,8\%}$$

m_a = Massa da amostra húmida

m_{as} = Massa da amostra seca

m_w = Massa de água contida na amostra

$\%w$ = Percentagem de água na amostra

Segundo Beerens & Van Eijck, 2009 o teor máximo de água que confere a boa conservação das sementes é de 6% a amostra teve um resultado bastante satisfatório de 2,8% o que permitiu que o processo de extracção pudesse ser realizado sem a prévia secagem.

4.2. EXTRACÇÃO DO ÓLEO POR SOXHLET

Tabela 12. Resultado da massa do óleo nas sementes

<i>i</i>	m_s	m_{bv}	m_{bo}	m_o	%
1	9,512	178,999	183,688	4,689	49,30
2	9,486	152,893	157,638	4,745	50,02
3	9,491	163,840	168,322	4,482	47,22
4	9,988	123,363	128,058	4,695	47,00
5	9,683	163,349	168,068	4,719	48,73

Teor do óleo = **48,5%**

m_s = Massa das sementes

m_o = Massa do óleo

m_{bv} = Massa do balão vazio

% = Percentagem de óleo

m_{bo} = Massa do balão com óleo

48,5% em teor de óleo é bastante satisfatório se comparado com o teor obtido por (Pereira, 2009) de 42,9%. Esta diferença provém da diferença na origem da semente. Este resultado está no intervalo previsto de que o teor de óleo da semente desta planta está entre 38 (Bhagat et al., 2011) e 48,8% (Islam et al., 2011). Pode-se dizer que metade do albúmen é constituído por óleo, sinónimo de uma semente bastante rica em matéria gorda.

4.3. PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÓLEO DE *JATROPHA CURCAS L*

4.3.1. Humidade e dos compostos voláteis

$$\%w = \frac{m_w}{m_a} \cdot 100\%$$

%w = Percentagem de água

m_a = Massa de amostra com água

m_w = Massa de água na amostra

m = Massa de amostra sem água

Tabela 13. Resultados da pesagem de cadinhos com amostra de óleo para a determinação do teor de humidade.

I	m_a (g)	m (g)	m_w (g)
1	1,011	1,009	0,002
2	1,014	1,010	0,004
3	1,019	1,017	0,002
4	1,008	1,005	0,003
5	1,013	1,011	0,002

$$\bar{m}_w = 0,003g \quad \bar{m}_a = 1,013g$$

$$\%w = \frac{0,003g}{1,013g} \cdot 100\% \quad \%w = 0,29\%$$

Focando-se nos estudos feitos por Penha et al., 2007, o teor de água para o óleo bruto obtido foi igual a 0,37% o que torna o valor obtido nesta análise apreciável em termos comparativos com resultados dos outros autores. Segundo a norma DIN o teor máximo de água permitido num óleo para a sua aplicação directa num motor de combustão interna é de 0,075% (m/m), por isso, não se aconselha para este efeito.

Olhando para o mesmo teor, verifica-se a inviabilidade do processo de transesterificação em meio alcalino pois segundo De Abreu et al., 2010, é necessária a isenção completa de humidade porque pode haver formação de subprodutos indesejáveis como sabões como foi descrito na fig.11.

Assim recomenda-se submeter o material vegetal ao refino com vista a reduzir este valor ou o uso de catalizadores básicos não iónicos como trietilamina, piperidina e guanidina (Geris et al., 2007)

4.3.2. Teor de cinzas

Tabela 14. Massa de cinzas após a incineração do óleo de *Jatropha curcas* L.

n	1	2	3	4	5
$m_a(g)$	5,0144	5,0060	5,0199	5,0054	5,0193
$m_c(g)$	0,0002	0,0003	0,0003	0	0

m_a = Massa da amostra

m_c = Massa de cinzas

$$\bar{m}_a = 5,0130g$$

$$\bar{m}_c = 1,6 \cdot 10^{-4}g$$

$$Tc = \frac{m_c}{m_a} \cdot 100\%$$

$$Tc = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}g}{5,0130g} \cdot 100\%$$

$$Tc = 0,003\%$$

Segundo a norma DIN que rege a aplicação directa do óleo vegetal como combustível o teor de cinzas obtido esteve de acordo com os limites estabelecidos pela mesma de 0,01% (m/m) assim assumiu-se que 0,003% seria aproximadamente a quantidade remanescente após a combustão do óleo no motor. Sendo assim, não é suficientemente comprometedor à vida útil do motor.

Assim apurou-se também que o biodiesel terá a mesma tendência por assemelhar-se com características apresentadas pelo óleo.

4.3.3. Densidade

Tabela 15. Resultados da experiência feita a 28°C para a determinação da densidade do óleo

i	m (g)	"V (mL)"
1	9,121	10
2	9,122	10
3	9,122	10

$$\bar{m} = 9,122g$$

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$\rho = \frac{9,122g}{10mL} = 0,912 g/mL$$

m = Massa da amostra

V = Volume ocupado pela amostra

Numa análise feita à amostra indiana de *Jatropha curcas* L. por (Bhagat et al., 2010) na mesma temperatura (28°C) obteve-se a densidade de 0.992g/mL o que significa que a amostra por este autor referenciada é mais densa. Esta diferença é aceitável devido a diferença da condição em que estas oleaginosas foram cultivadas.

4.3.4. Viscosidade cinemática do óleo

Tabela 16. Tempo de escoamento do óleo no viscosímetro de Ostwald a 40°C para a determinação da viscosidade cinemática

<i>i</i>	1	2	3	4	5
<i>t(s)</i>	36,34	36,30	36,38	36,56	36,42

Valor da constante $C = 0,8 \cdot 10^{-6} m^2/s^2$ (ver anexo iv fig.1) $\bar{t} = 36,40s$

Aplicando a Equação 2 temos:

$$v = 0,8 \cdot 10^{-6} m^2/s^2 \cdot 36,40s$$

$$v = 29,1 \cdot 10^{-6} m^2/s$$

$$v = 29,1 mm^2/s$$

Segundo Melo, 2010 a 40°C a viscosidade para uma amostra de óleo de *Jatropha curcas* L. correspondeu a 34,82mm²/s e para Freire, 2009 foi de 40,27mm²/s. O valor obtido nesta análise assemelhou-se ao da viscosidade do óleo de soja e de girassol reportado na tabela 5. Este valor dá a entender que o óleo é de carácter insaturado e assim prevê-se que o biodiesel a produzir terá uma viscosidade bastante apreciável.

Com este valor também se verificou a viabilidade para a sua aplicação como combustível sem a prévia transesterificação porque segundo a norma alemã DIN, um óleo para ser submetido a estas condições deve apresentar um valor não superior a 36,0mm²/s.

4.3.5. Ponto de névoa

A submersão da amostra num banho gelado teve a formação da turvação com a indicação do termómetro -5°C.

Segundo Santos, 2008 o conhecimento deste valor é bastante importante para a previsão do comportamento do óleo na forma de biodiesel, pois valores deste parâmetro

superiores à temperatura ambiente dificultam a partida do motor, dá fraca potência do equipamento devido à obstrução nas tubulações e filtros.

4.3.6. Teste de frio

Segundo as condições de análise durante o período estipulado no banho de 5,5h a 0°C não se verificou a formação de cristais. Segundo Nielsen, 2010 esta amostra considerou-se resistente ao frio.

4.3.7. Ponto de congelamento

Tomou-se como ponto de congelamento a temperatura mais elevada observada durante a solidificação e que se manteve constante por aproximadamente um minuto. Mas devido à turvação provocada pelas temperaturas baixas foi difícil ler acuradamente o valor real indicado pelo termómetro. Assim, considerou-se que esta amostra se solidificou a temperatura de 13°C abaixo do zero.

4.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ÓLEO DE *JATROPHA CURCAS L*

4.4.1. Índice de acidez e percentagem de FFA

As tabelas 17 e 18 apresentam o volume de *NaOH* obtido da análise de amostra logo após a extracção do óleo e 90 dias depois da extracção.

Tabela 17. Volume de *NaOH* titulante a zero dias de conservação

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6
$m_a (g)$	0	1,005	1,011	1,021	1,004	1,022
$V_{(NaOH)} mL$	0	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2

Tabela 18. Volume de *NaOH* titulante a noventa dias de conservação.

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6
$m_a (g)$	0	2,050	2,001	2,063	2,021	2,010
$V_{(NaOH)} ml$	0,01	2,2	2,3	2,2	2,3	2,1

➤ Resultados obtidos da amostra com zero dias de conservação

$$\bar{v} = 0,24 mL \quad \bar{m} = 1,013 g$$

$$I_A = \frac{0,24\text{mL} \times 0,1\text{mol} \times 40\text{g}}{1,0126\text{g} \times \text{mol} \times L}$$

$$I_A = \mathbf{0,95\text{mg/g}}$$

$$\%AGL = \frac{0,24\text{mL} \times 0,1\text{mol} \times 282\text{g}}{1,0126\text{g} \times 1000\text{mL} \times \text{mol}} \times 100\%$$

$$\%AGL = \mathbf{0,67\%}$$

Olhando para os resultados obtidos por Islam et al., 2011 na análise das amostras de *Jatropha curcas* L. da África do Sul e Cabo Verde analisadas empregando a técnica e solvente semelhantes, o I_A foi de 0,4 e 0,8mg/g respectivamente (tabela 7), ambos são mais plausíveis se comparados com o obtido nesta análise. De acordo com De Abreu et al., 2010 esta diferença pode-se relacionar com a variedade das culturas, com o período da colheita, adubação, clima e época de plantio.

Focando apenas para este indicador a amostra é de boa qualidade, porque segundo Islam et al., 2011 a percentagem de FFA deve ser inferior a 1% de para que a transesterificação alcalina seja mínimo o risco de ocorrer a reacção de saponificação.

➤ **Resultados obtidos na análise feita após 90 dias de conservação do extracto.**

$$\bar{v} = 2,22\text{mL} \quad \bar{m} = 2,029\text{g}$$

$$I_A = \frac{2,21\text{mL} \times 0,1\text{mol} \times 40\text{g}}{2,029\text{g} \times \text{mol} \times L}$$

$$I_A = \mathbf{4,36\text{mg/g}}$$

$$\%AGL = \frac{2,21\text{mL} \times 0,1\text{mol} \times 282\text{g}}{2,029\text{g} \times 1000\text{mL} \times \text{mol}} \times 100\%$$

$$\%AGL = \mathbf{3,07\%}$$

Conservado por três meses à temperatura ambiente o índice de acidez cresceu 4,6 vezes, tendo o processo de produção de biodiesel como objectivo seria necessária uma prévia neutralização que acarretaria mais custos.

O teor de água reportado anteriormente no ponto 4.3.1. constituiu um dos factores responsáveis pela mudança desta propriedade por favorecer a hidrólise parcial dos triacilglicéridos que contribuiu no crescimento dos FFA na amostra.

Para minimizar este tipo de alterações nas propriedades do óleo Islam et al., 2011 recomenda-se a conservação logo após a extração a t° abaixo de -2°C .

4.4.2. Índice de peróxidos

As tabelas a seguir apresentam o volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ obtido da análise de uma amostra logo após a extração do óleo e 90 dias (três meses) depois da extração tendo como base de seu estudo as condições de conservação.

Tabela 19. Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titulante a 0,01N com zero dias de conservação

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6
<i>m</i> (g)	0	2,008	2,003	2,009	2,002	2,013
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL)	0,1	1,2	1,4	1,8	1,8	1,5

Tabela 20. Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titulante a 0,1N com noventa dias de conservação

<i>i</i>	1	2	3	4	5
<i>m</i> (g)	0	5,022	5,012	5,035	5,035
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mL)	0,0	1,5	1,0	1,4	2,2

➤ Resultado do índice de peróxidos da amostra sem conservação

$$\bar{V} = 1,54\text{mL} \quad \bar{m} = 2,007\text{g}$$

$$I_P = \frac{(1,5 - 0,1)\text{mL} * 0,01\text{N}}{2,007\text{g}} 1000$$

$$I_P = 6,98 \text{ meq/Kg}$$

Segundo Pereira, 2009 o valor deste parâmetro indica que de qualquer forma o óleo já sofreu oxidação. Para este caso deveu-se ao método de extração que envolveu aquecimento. Embora oxidada, a amostra tem uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa pois o valor deste parâmetro esteve abaixo do limite de 10meq/kg (Costa, 2006; Freire, 2009).

➤ **Resultado do índice de peróxidos da amostra conservada em 90 dias**

$$\bar{V} = 1,5mL \quad \bar{m} = 5,026g$$

$$I_P = \frac{1,5mL * 0,1N}{5,026g} 1000$$

$$I_P = 29,8 \text{ m}_{eq}/Kg$$

Esta subida do índice de peróxidos na amostra deveu-se às condições de conservação tais como temperatura, luz; as características próprias da amostra que incluem humidade, presença de pigmentos fotossensíveis bem como o grau de insaturação (Salavessa, 2009). Segundo Nielsen, 2010 $I_P > 20 \text{ m}_{eq}/Kg$ corresponde a óleos ou gorduras de qualidade bastante baixa que têm normalmente um odor acentuado e apresentam o estado avançado de oxidação.

4.4.3. Índice de saponificação

Tabela 21. Volume do titulante **HCl** gasto na determinação

<i>i</i>	1	2	3	4
m (g)	0	5,030	5,027	5,049
V_{HCl} à 0,5M	62,2mL	27,8mL	27,2mL	27,6mL

$$\bar{m} = 5,035g \quad \bar{V} = 27,5mL$$

$$I_s = \frac{(62,2 - 27,5)mL \times 0,5mmol \times 56,1mg}{5,035g \cdot mL \cdot mmol}$$

$$I_s = 193,31 \text{ mg/g}$$

Segundo Costa, 2006 para um óleo vegetal de primeira qualidade o seu I_s deve estar entre 177 e 187 $m_{eq}KOH/g$. No caso concreto do óleo de *Jatropha curcas* L. para este autor o I_s observado foi de 189 $m_{eq}KOH/g$. Mesmo estando fora do limite fixado anteriormente o índice de saponificação não diferiu do resultado obtido por Islam et al., 2011 nas amostras de África do Sul e Cabo Verde que corresponderam a 193,4 e 193,7 mg/g respectivamente.

➤ **Massa molecular média dos ácidos gordos livres**

Depois de determinado o valor I_s pode-se obter mais informação da amostra no que concerne a determinação da massa molecular média dos ácidos gordos constituintes do triacilglicérido através da equação 12 (Nielsen, 2010).

$$I_s = \frac{3 \cdot 56,1 \cdot 1000}{3\bar{M}_r + 92,09 - 3 \cdot 18} \quad \text{Eq. 12}$$

56,1 = Massa de KOH (g/mol)

1000 = Factor de conversão (mg/g)

92,9 = Massa de glicerina (g/mol)

3 = Número de ácidos gordos por molécula de glicerina

18 = Massa de água (g/mol)

$$3\bar{M}_r = \frac{3 \cdot 56,1 \cdot 1000}{I_s} - 92,09 + 3 \cdot 18$$

$$3\bar{M}_r = 833,54 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_r = 277,8 \text{ g/mol}$$

4.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

4.5.1. Perfil dos ácidos gordos

Tabela 22. Resumo da composição percentual dos ácidos gordos do óleo de *Jatropha curcas* L. (amostra I)

Ácido gordo	Percentagem
Palmítico	14,0
Palmitoleico	1,5
Esteárico	5,1
Oleico	41,2
Linoleico	38,0
Linolénico	0,2
Total de ácidos gordos saturados	19,1
Total de ácidos gordos insaturados	80,9

O perfil dos AGL do óleo de *Jatropha curcas* L. resumido na tabela 22, mostrou semelhança com os resultados apresentados na tabela 9 citados por Kumar et al., 2010 com excepção do teor dos ácidos esteárico, linoleico e linolénico em que este último não foi encontrado na amostra analisada por este autor.

O teor dos ácidos esteárico e linoleico esteve entre os resultados reportados na tabela 9 por Pereira, 2009 e Freire, 2010. Aceitou-se que a diferença no teor reportado por Kumar et al., 2010 para os ácidos esteárico e linoleico esteve relacionado com as condições do cultivo porque as percentagens dos AG podem variar em relação a estes dados visto que o local e as condições de plantio não são semelhantes.

Segundo Freire, 2009 dependendo do tipo de solo e estação de ano em que a planta foi cultivada, uma oleaginosa apresentará o seu extracto com mais ou menos teor de algum tipo de ácido gordo específico. Este facto é observado em virtude das plantas absorverem elementos químicos presentes num determinado solo e se a constituição química do solo for diferente, apresentarão percentagens de ácidos gordos diferentes.

Segundo os resultados deste parâmetro confirmou-se o que as literaturas afirmam, que o óleo de *Jatropha curcas* L. é de carácter insaturado pois a sua composição em termos de AG saturados é de 19%. Assim espera-se que esta percentagem de ácidos gordos saturados possa auxiliar na estabilidade oxidativa do biodiesel a ser produzido.

O carácter insaturado do óleo reflectiu-se no valor da viscosidade desta amostra, visto que este parâmetro depende do grau de insaturação e tamanho da cadeia gorda que os compõe. Essas insaturações na molécula tornam as interacções moleculares menos eficientes devido ao impedimento espacial dando como consequência baixo valor da viscosidade (Melo, 2010).

A viscosidade do óleo foi bastante apreciável em relação a outros óleos encontrados na literatura. Acredita-se que 0,2% em teor de AG referente ao ácido linolénico tenha contribuído significativamente devido ao elevado grau de insaturação.

Apesar da composição maioritária de AG insaturados o grau de insaturação responde com exigências do mercado o que torna a amostra propícia para a eventual transesterificação sem pôr em risco as propriedades do produto a ser formado assim segundo Leal, 2008 fracas serão as tendências à formação de depósitos de carbono.

- Olhando para os resultados do perfil dos AG das três amostras (ver anexo v tabelas 4, 5 e 6) resumimos que:

Os perfis dos AG das três amostras não apresentam diferenças acentuadas entre si, ambas enquadram-se nos intervalos citados por Kumar et al., 2010 com exceção do teor do ácido linoleico. O teor deste último aproxima-se do resultado obtido por Pereira, 2009 cujo resultado foi de 37,7%.

No conjunto de dados apresentados na revisão bibliográfica resumidos na tabela 9, pode-se ver que a análise de óleo de *Jatropha curcas* L. de distintas regiões mostrou teores semelhantes em termos de perfil de AG. Tratando-se de amostras colhidas do mesmo país embora de regiões diferentes esperou-se este tipo de comportamento embora o tipo de solo destas regiões de amostragem seja diferente. Estes valores são teoricamente aceitáveis.

Acredita-se que a ausência de ácido linolénico na amostra II esteve relacionada com o tipo de solo e clima desta região que difere com as restantes regiões envolvidas.

Com estes resultados é de esperar um comportamento bastante positivo em relação com viscosidade do biodiesel a ser produzido com exceção da amostra II devida ausência do ácido linolénico porque o número de insaturações na estrutura torna a as interacções moleculares menos eficientes e conseqüente menor valor de viscosidade.

4.5.2. Índice de iodo por cálculo

Aplicando a *Eq. 11*, obteve-se

$$I_I = 1,5.0,950 + 41,2.0,86 + 38,0.1,732 + 0,2.2,616$$

$$I_I = 103,19\text{mg/g}$$

Segundo Leal, 2008 o resultado obtido nesta amostra foi aceitável para proceder com o processo de transesterificação porque segundo a EN o valor I_I aceite é $120 \text{ gI}_2/100\text{g}$. Valor acima deste, o biodiesel produzido é considerado inaceitável para fins carburantes.

Segundo a norma DIN o teor máximo aceitável para a aplicação directa da amostra num motor de combustão interna é de $125\text{g}/100\text{g}$.

4.5.3. Índice de oxidação

Este parâmetro foi determinado a partir da equação 3

$$I_o = \frac{0,02.41,2 + 38,0 + 2.0,2}{100}$$

$$I_o = 0,39$$

O valor obtido neste parâmetro prevê uma fraca capacidade de resistência à oxidação do óleo pela maior abundância dos ácidos gordos insaturados, contudo as condições de armazenamento deste material devem ser de controlo rigoroso. Este valor também pode explicar a variação no valor do I_p observado no estudo feito com amostra conservada durante 90 dias.

Segundo Melo, 2010 têm um I_o relativamente mais baixo os óleos constituídos predominantemente por uma cadeia de ácidos gordos saturados como por exemplo o óleo de babaçu e de moringa que correspondem a 0,047 e 0,023 respectivamente. Assim segundo Leal, 2008 espera-se uma fraca estabilidade oxidativa do biodiesel.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÕES

1. A investigação das propriedades químicas e físicas bem como à composição química do óleo de *Jatropha curcas* L permitiu concluir que é uma boa matéria-prima para a produção de biodiesel. Nestas condições pode-se proceder com o processo de transesterificação.
2. Através da extracção e quantificação do óleo de *Jatropha curcas* L foi possível apurar que o seu teor apresentou-se aproximadamente igual a metade da massa de albúmen.
3. Os parâmetros físicos e químicos como o I_A , I_P e I_I foram determinados e considerados como preponderantes para estabelecer a qualidade desta matéria-prima e a viabilidade do seu uso para a produção do biodiesel.
4. O perfil dos ácidos gordos do óleo de *Jatropha curcas* L. determinado através da cromatografia gasosa forneceu resultados bastante similares aos descritos na literatura e considerou-se de natureza insaturada.
5. No caso das outras aplicações pode-se destacar mais o uso directo do óleo para os motores de combustão interna. Segundo a norma que rege, pode-se concluir que não se enquadra naqueles padrões de qualidade o que torna o processo de transesterificação irrevogável.

5.2. RECOMENDAÇÕES

1. Recomenda-se inicialmente o processo de refinação do óleo visando a redução do teor de água e de cinzas de modo a integrar-se nos padrões de qualidade da DIN para aplicação directa como combustível.
2. Recomenda-se também a análise de outras propriedades que não foram determinadas nesta tese como o ponto de fulgor, poder calorífico, resíduo de carbono entre outras e compará-las com os padrões aplicados internacionalmente.
3. Através do pequeno ensaio feito relacionado com a conservação do extracto, recomenda-se a conservação do óleo a temperaturas baixas aproximadamente 4°C abaixo do zero, por reflectir condições péssimas para a ocorrência de hidrólise e oxidação dos óleos.
4. Como uma ferramenta para aumentar a qualidade do óleo recomenda-se a extracção de óleo através de prensas porque evita interacções com solvente bem como a submissão a altas temperaturas, factores estes que favorecem a oxidação e hidrólise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Achten, W. M. J., Verchot, L., Franken, Y. J., Mathijs, E., Singh, V. P., Aerts, R., Muys, B. (2008). *Jatropha bio-diesel production and use*. Biomass and Bioenergy 32: 1063–1084.
2. Alencar, E. R. (2006). *Efeitos das Condições de Armazenamento Sobre a Qualidade de Soja (*Glycine Max (L.) Merrill*) e Do Óleo Bruto*. Tese de Mestrado. 102 Pp. Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa
3. Arruda, F. P., Beltrao, N. E. M., Andrade, A. P., Pereira, W. E., Severino, L. S. (2004). *Cultivo do pinhao manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-arido Nordeste*. Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas 8 (1): 789-799.
4. Beerens, P. & Van Eijck, J. (2009). *Jatropha Handbook*. 2nd Edition (Portuguese). 15 Pp. Eindhoven. FACT Foundation Publications.
5. Bhagat, R. B., Taware, S. P., Chvan, A. M., Kulkarni, D. K. (2011). *Phisyc-Chemical Analysis, NMR Spectroscopy and Gas Chomatographic Studies of *Jatropha Curcas* L. Germoplasm*. Journal of America Oil Chemical Society 88 : 337–340
6. Bitencourt, M. J. C. (2011). *Desenvolvimento de Cosmecêuticos a Partir de Extratos Antibacterianos de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.)*. Tese de Mestrado; 61 Pp; Salvador; Faculdade de Tecnologia e Ciências
7. Burattini, M. P. T. de C. (2008). *Energia uma abordagem multidisciplinar*. 1ª Ed.; Pp77; Livraria da Física Editora
8. Campos, L. S. (2009). *Entender a Bioquímica*: 4ª Ed.; 682 Pp; Escolar Editora, Lisboa.
9. Chakrabarty, M. M. (2009). *Chemistry and Technology of Oils and Fats*; 743 Pp. New Delhi. Allied publishers PVT
10. Chollet; H. M. (1996). *Curso Prático e Profissional Para Mecânicos de Automóveis o Motor e Seus Acessórios*; pp92. Lausanne. Hemus Editora
11. Costa, T. L. (2006). *Características Físicas e Físicoquímicas do Óleo de Duas Cultivares de Mamona*. Dissertação de Mestrado. 113 Pp. Campina Grande – Paraíba; Universidade Federal de Campina Grande.
12. Costallat, D. R., Do Nascimento, V. D., De Andrade, W. P., Nobre, A. L. Da R., Quinteiro, L. M. da C. (2002). *Estudo de um método não convencional de extracção de óleo de soja e sua qualidade*. Revista Universitária Rural 21 (2) 33-37

13. De Abreu, Y. V., De Oliveira, M. A. G. (2010). *Energia, Economia; Tecnológicas*, Palmas-TO Brasil-Rotas Textos Seleccionados.
14. Da Silva, C. L. M. (2005). *Obtenção de Ésteres Etilicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol Campinas*. Tese de Mestrado. São Paulo. Pp 63. Universidade Estadual de Campinas
15. Da Silveira, B. I. (2011). *Produção de Biodiesel; Análise e projecto de reactores químicos*. 1ª Edição, 414Pp. São Paulo-Brasil.
16. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M. and Almeida, M. F. (2008). *Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality*. Energy & Fuels (22) 3889-3893.
17. Dos Santos, D. M. (2010). *Desenvolvimento de método para a obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de pó de café em escala laboratorial*. Tese de Mestrado. Pp 56. São Paulo. Universidade de São Paulo
18. Freire, L. M. da S. (2009). *Otimização da Síntese Etanólica do Biodiesel de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.) e Determinação de Seus Parâmetros Fluidodinâmicos*. Tese de Mestrado. PB João Pessoa. 99 Pp. Universidade Federal de Paraíba.
19. Freire, L., Bicudo T., Rosenhaim R., Sinfônio F., Botelho J., Carvalho Filho J., Santos I., Fernandes Jr., Antoniosi Filho N., SOUZA, A. (2009). *Thermal Investigation of Oil and Biodiesel From *Jatropha curcas* L*. J Therm Anal Calorim 96:1029–1033
20. Geris R., Dos Santos, N., Amaral, B., Maia, I., Castro, V., Carvalho, J. (2007). *Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica*. Quim. Nova v. 30, n. 5, 1369-1373
21. Goldfarb, M. M. E. D. M., Mata, M. E. R. M. C., Pimentel, L. W., Severino, L. S. (2008). *Teor de Água limite Para Crioconservação das Sementes de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.)* Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais v.10, n.2, p.121-129
22. Islam A. A. K. M., Yaakob Z., Anuar N., Primandari S. R. P., Osman M. (2011). *Physicochemical Properties of *Jatropha curcas* Seed Oil from Different Origins and Candidate Plus Plants (CPPs)*. J Am Oil Chem Soc (1) 1-8
23. Islam, M. R. (2008). *Natural Science and Sustainable Technology Research progress*. Editor New Science Publishers Inc. 178 Pp. New York

24. Kumar, M. N. S., Yaakob, Z., Maimunah, S., Siddaramaiah, A. (2010). *Synthesis of Alkyd Resin from Non-Edible Jatropha Seed Oil*. Journal of Polym Environn 18:539–544
25. Krause, L. (2008). *Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal*. Tese de Doutorado. Porto Alegre; 130Pp. Universidade Federal do Rio grande do Sul. Instituto de Química.
26. Leal, R. V. P. (2008). *Avaliação Metrológica de Métodos para Determinação do Índice de Iodo em Biodiesel B100*. Dissertação. Rio de Janeiro. 127Pp. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
27. Lôbo, I. P., Ferreira, S. L. C., Da Cruz, R. S. (2009). *Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos*. Quim. Nova 32 (6) 1596-1608
28. Melo, M. A. M. F. (2010). *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*. Tese de mestrado, 118Pp; Paraíba; Universidade Federal da Paraíba
29. Moretto, E & Fett R. (1998). *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na Indústria de Alimentos*. Editora Varela. 150 Pp. Brasil - São Paulo;
30. Moser B., Sharma B., Doll K., Erhan S. (2007). *Diesters from oleic acid: synthesis, low temperature properties, and oxidation stability*. J Am Oil Chem Soc. 84:675–680.
31. Nielsen, S. (2010). *Food Analysis*. 4th edition. 602 Pp. New York
32. Oliveira, J. (2012). *Determinação do Coeficiente de Viscosidade Utilizando o Método de Stokes*. Licenciatura Plena em Química 8 pp. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – PB2012
33. Pascuet, N. S. & Zerebon, O. (2004). *Instituto Adolfo Lutz, Métodos Químico Físicos Para Análise De Alimentos*. 4^a Edição. pp 591 – 620. São Paulo
34. Penha, M., Silva, M., Mendonça, K., Brandão, K., Maciel, A., Silva, F. (2007). *Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) cultivado no Maranhão*. In: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2., Brasília. Anais. Brasília: MCT/ABIPTI.
35. Pereira, C. de S. S. (2009). *Avaliação de Diferentes Tecnologias na Extração do óleo do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L)*. Tese de Mestrado; 86 Pp. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

36. Pereira, M., De Oliveira, B., Both, A., Paraginski, R., ELIAS, M. (2010). *Avaliação de Efeitos do Armazenamento Refrigerado dos Grãos de Soja na Manutenção de Qualidade de Óleo*. pp 4; Universidade Federal de Pelotas
37. Pramanik, K. (2003). *Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine*. *Renew Energy* 28:239–248.
38. Rand, S. J. (2003). *Significance of tests for petroleum products*; 7th Ed; 255pp. Tallahassee
39. Salavessa, S. & Maior, J. (2009). *Caracterização e Melhoramento da Tecnologia de Fabrico dos Maranhos*. Dissertação de Doutoramento; 321pp. Lisboa; Universidade Técnica de Lisboa.
40. Santos, J. R. de J. (2008). *BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias*. João Pessoa / Pb; 117 Pp; Tese de Doutoramento; Universidade Federal da Paraíba
41. Sarin, R., Sharma, M., Sinharay, S., Malhotra, R. (2007). *Jatropha- Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia*. *Elsevier*. 86:1365-1371.
42. Shahidi, F. (2005). *Quality assurance of Fats and Oils*. pp555-575. University of Newfoundland, Canada.
43. Silva, L. de L. (2008). *Estudos de Óleos Residuais Oriundos de Processo de Fritura e Qualificação Desses Para Obtenção de Monoésteres (Biodiesel)*. Dissertação de Mestrado; 65 Pp; Universidade Federal de Alagoas.
44. Skoog, A., West, D. M., Holler, F. J. e Crouch, S. R. (2006). *Fundamentos de Química Analítica*; Tradução da 8^a edição norte – americana; 1026 Pp; São Paulo; Editora THOMSON Learning
45. Solomons, T.W. G. (1996). *Química Orgânica II*. 6^a Edição; pp 404, 407. Rio de Janeiro. Editora LTC
46. Jornal O país online. (2011). *Aviam Prevê arrancar com produção industrial da Jatropha em 2012*. <http://opais.sapo.mz/index.php/sociedade/45-sociedade/13985-aviam-preve-arrancar-com-producao-industrial-da-jatropha-em-2012.html>. 10 de Maio 2011.
47. Jornal Deutsche Welle. (2011). *Grande abertura, poucos resultados – O “boom” da Jatropha em Moçambique*. <http://www.dw.de/grande-abertura-poucos->

resultados-o-boom-da-jatropha-em-mo%C3%A7ambique/a-14881714. 02 de Fevereiro 2012

48. Jornal O país online. (2012). *Produzir biocombustíveis sem afectar alimentos*. <http://opais.sapo.mz/index.php/sociedade/45-sociedade/18636-produzir-biocombustiveis-sem-afectar-alimentos.html>. 24 de Janeiro de 2012

Anexos

Anexo I. Preparação das Soluções (IA)

Solução de NaOH a 0.1mol/L

Pesou-se 0.404g de NaOH em um copo 100mL devidamente limpo numa balança analítica (VER 1-02 210 Denver instrument XS-210 MAX 210g $e = 0.001$) e dissolveu-se com um pouco de água, em seguida com auxílio do funil transferiu-se para um balão de 100mL, fez-se o volume com água destilada, homogeneizou-se e colocou-se o rótulo de identificação do mesmo.

Preparação da solução éter - álcool (2:1)

Com uma proveta mediu-se um volume de 100mL de éter dietílico e noutra mediu-se 50mL de propan-2-ol. Ambos foram misturados num copo Erlenmeyer de 250mL, tapou-se com uma rolha e rotulou-se.

Preparação da solução saturada de KI

Pesou-se numa balança analítica (modelo VER 1-02 210 Denver instrument XS-210 MAX 210g $e = 0.001$) 30g de iodeto de potássio e adicionou-se 21mL de água destilada medida com proveta. Conservou-se a solução em frasco Erlenmeyer coberto de papel A₄ e guardado ao abrigo da luz. Utilizou-se no próprio dia da sua preparação.

Preparação da solução de amido 1% *m/v*

Numa balança analítica pesou se 0.5g de amido e dissolveu-se num balão de 50mL seguido de um ligeiro aquecimento até à dissolução do soluto.

Preparação da solução de ácido acético – clorofórmio (3:2)

Com auxílio de provetas preparou-se uma mistura 200mL de solventes, ácido acético e clorofórmio, medindo-se 120mL de ácido acético e 80mL de clorofórmio para um balão de 250mL.

Anexo II. Grau de pureza dos reagentes

- Clorofórmio = 99%
- Tiosulfato de sódio = 99,5%
- Ácido acético glacial > 99%
- Hidróxido de potássio = 99%
- Etanol = 99,8%
- Propan-2-ol = 99%
- Éter dimetílico = 99%
- Hidróxido de sódio = 99%
- Ácido clorídrico = 32%

Anexo III. Análise de sementes

Tabela 1. Comprimento e largura das sementes de *Jatropha curcas* L.

<i>i</i>	<i>C(cm)</i>	<i>L(cm)</i>	<i>i</i>	<i>C(cm)</i>	<i>L(cm)</i>	<i>i</i>	<i>C(cm)</i>	<i>L(cm)</i>
1	1,9	1,3	35	1,8	1,3	68	1,6	1,1
2	1,9	1,2	36	1,9	1,2	69	1,8	1,0
3	2,0	1,2	37	1,9	1,2	70	1,9	1,1
4	2,0	1,3	38	2,0	1,2	71	1,7	1,0
5	1,8	1,1	39	2,0	1,2	72	1,6	1,1
6	1,9	1,2	40	1,5	1,0	73	2,0	1,2
7	2,0	1,2	41	1,7	1,3	74	1,8	1,1
8	2,0	1,1	42	2,0	1,2	75	1,9	1,1
9	1,9	1,2	43	1,9	1,2	76	2,1	1,2
10	1,9	1,3	44	1,9	1,2	77	2,0	1,2
11	2,0	1,2	45	1,9	1,3	78	1,8	0,9
12	2,0	1,1	46	1,8	1,2	79	1,8	1,1
13	1,9	1,0	47	2,0	1,2	80	1,8	1,1
14	1,8	1,2	48	1,9	1,2	81	1,9	1,1
15	2,0	1,3	49	2,0	1,2	82	1,9	1,2
16	1,9	1,1	50	1,9	1,2	83	1,9	1,1
17	1,9	1,1	51	2,0	1,1	84	1,9	1,2
18	1,9	1,1	52	1,7	1,2	85	1,9	1,1
19	1,9	1,2	53	1,8	1,1	86	1,9	1,2
20	1,8	1,0	54	1,8	1,2	87	2,0	1,2
21	2,0	1,2	55	2,0	1,4	88	1,9	1,2
22	1,9	1,1	56	1,9	1,4	89	2,0	1,2
23	1,8	1,2	57	1,9	1,2	90	1,9	1,2
24	1,8	1,1	58	1,8	1,2	91	1,8	1,1
25	2,0	1,1	59	1,9	1,2	92	1,8	1,2
26	1,9	1,2	60	1,6	1,1	93	2,0	1,2
27	1,9	1,2	61	1,9	1,1	94	2,0	1,1
28	2,1	1,2	62	1,8	1,1	95	2,1	1,2
29	1,9	1,2	63	2,0	1,1	96	1,9	1,1
30	1,9	1,2	64	1,9	1,2	97	2,0	1,2
31	1,9	1,2	65	1,9	1,1	98	2,0	1,1
32	2,1	1,2	66	1,5	1,0	99	1,9	1,1
33	2,0	1,3	67	1,8	1,1	100	1,9	1,1
34	2,1	1,3						

Anexo IV. Determinação experimental da constante de viscosímetro (*Pilling*)

Tabela 2. Tempo de escoamento de água destilada no tubo capilar para a determinação da constante de viscosímetro.

$t(s) a(10^{\circ}C)$	$t(s) a(20^{\circ}C)$	$t(s) a(30^{\circ}C)$
3.61	3.21	2.99
3.62	3.26	2.94
3.61	3.2	2.94
3.61	3.17	2.93
3.63	3.28	2.91
3.63	3.23	3.01
3.65	3.19	2.98
3.65	3.22	2.99
3.62	3.31	2.96

Tabela 3. Média de tempo com base na tabela (2) acoplado à densidade e viscosidade dinâmica da água para cada temperatura.

Temperatura $^{\circ}C$	Densidade kg/m^3	Viscosidade dinâmica $10^{-3}Ns/m^2$	Tempo s
10	999,7	1,307	3,62
20	998,2	1,002	3,23
30	995,7	0,798	2,96

http://www.engineeringtoolbox.com/water-dynamic-kinematic-viscosity-d_596.html
http://www.engineeringtoolbox.com/water-density-specific-weight-d_595.html

A constante de viscosímetro é igual ao coeficiente angular obtido através do gráfico representado na **fig. 1** que provém da fórmula de determinação da viscosidade dinâmica.

$$\mu = K\rho t \text{ Eq. 1 Anexo IV}$$

- μ = Viscosidade dinâmica
- $K = C_{st}$ = Constante de viscosímetro
- ρ = Densidade da substância padrão (água destilada) usada na determinação da constante
- t = Tempo de escoamento da substância no capilar do viscosímetro sob acção da gravidade

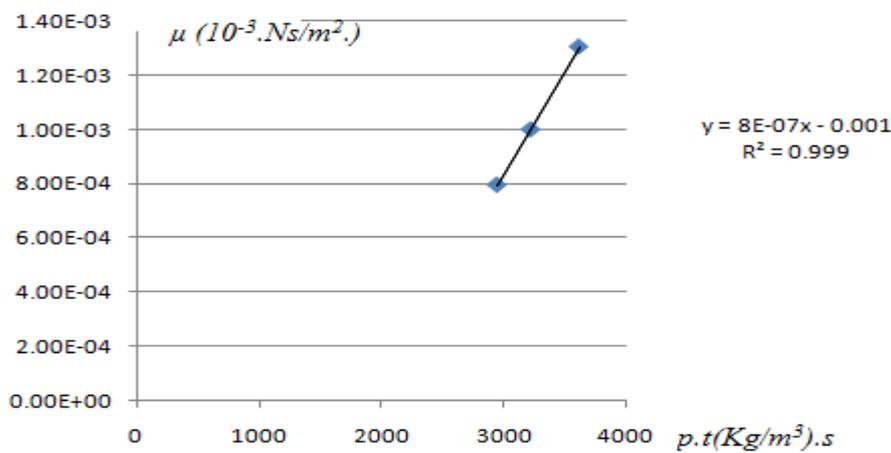


Figura 1. Gráfico de determinação da constante de viscosímetro

$$K = C_{st} = 0,8. 10^{-6} m^2/s^2$$

Anexo V. Perfil de ácidos gordos

Tabela 4. Composição química em perfil dos ácidos gordos da amostra I e respectivas fórmulas estruturais.

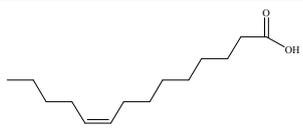
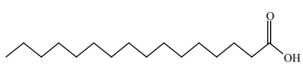
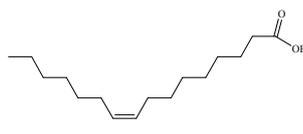
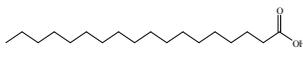
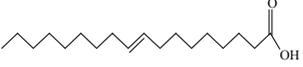
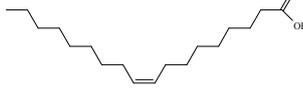
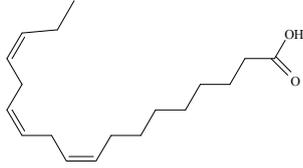
n° de carbonos	n° de duplas ligações	Nome vulgar	Nome sistemático	Fórmula estrutural	Resultados
14	1	Mirístico	Cis-9-tetradecenóico		-
16	0	Palmítico	Hexadecanóico		14,0
16	1	Palmitoleico	Cis-9-hexadecanóico		1,5
18	0	Estearico	Octadecanóico		5,1
18	1	Oleico	Cis-9-octadecenóico		41,2
18	2	Linoleico	Cis, cis-9,12-octadecadienóico		38,0
18	3	Linolénico	Cis, cis, cis-9,12,15-octadecatrienóico		0,2
Total de ácidos gordos saturados					19,0
Total de ácidos gordos insaturados					80,9

Tabela 5. Composição química em perfil dos ácidos gordos da amostra II e respectivas fórmulas estruturais.

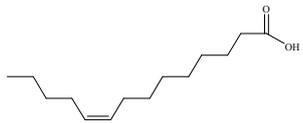
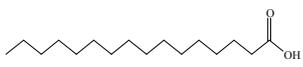
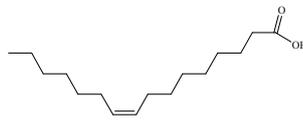
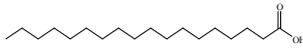
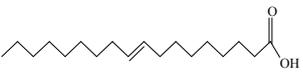
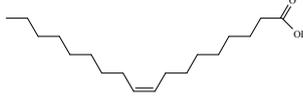
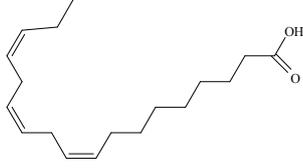
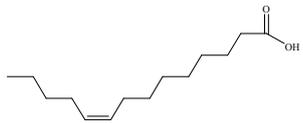
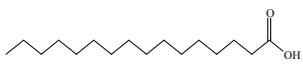
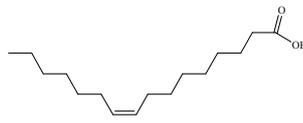
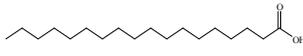
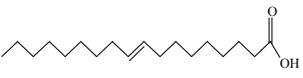
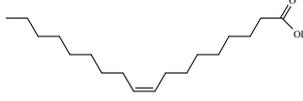
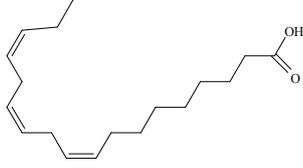
n° de carbonos	n° de duplas ligações	Nome vulgar	Nome sistemático	Fórmula estrutural	Resultados
14	1	Mirístico	Cis-9-tetradecenóico		-
16	0	Palmítico	Hexadecanóico		13,8
16	1	Palmitoleico	Cis-9-hexadecanóico		1,5
18	0	Estearico	Octadecanóico		5,6
18	1	Oleico	Cis-9-octadecenóico		40,1
18	2	Linoleico	Cis, cis-9,12-octadecadienóico		38,9
18	3	Linolénico	Cis, cis, cis-9,12,15-octadecatrienóico		-
Total de ácidos gordos saturados					19,4
Total de ácidos gordos insaturados					80,6

Tabela 6. Composição química em perfil dos ácidos gordos da amostra III e respectivas fórmulas estruturais.

n° de carbonos	n° de duplas ligações	Nome vulgar	Nome sistemático	Fórmula estrutural	Resultados
14	1	Mirístico	Cis-9-tetradecenóico		-
16	0	Palmítico	Hexadecanóico		14,0
16	1	Palmitoleico	Cis-9-hexadecanóico		1,6
18	0	Estearico	Octadecanóico		5,0
18	1	Oleico	Cis-9-octadecenóico		41,0
18	2	Linoleico	Cis, cis-9,12-octadecadienóico		38,3
18	3	Linolénico	Cis, cis, cis-9,12,15-octadecatrienóico		0,1
Total de ácidos gordos saturados					19,0
Total de ácidos gordos insaturados					81,0

Anexo VI. Padrões de qualidade de óleos vegetais segundo a norma Deutsches Institut für Normung

Tabela 7. Alguns padrões de qualidade da norma DIN para aplicação directa de óleos vegetais como combustível num motor a diesel.

Propriedade	Unidade	Valor limite	
		Mínimo	Máximo
Viscosidade cinemática	mm^2/s	--	36
Índice de iodo	$g/100g$	95	125
Índice de acidez	mg/g	--	2,0
Teor de cinzas	$\%(m/m)$	--	0,01
Teor de água	$\%(m/m)$	--	0,075

Anexo VII. Técnica da determinação do perfil de ácidos gordos

Preparação da amostra

Em proveta de vidro pirex com 1mL de n-hexano adicionou-se 10 μ L de amostra de óleo. Homogeneizou-se o conteúdo da proveta durante 30s com aparelho ULTRA-terax modelo T-65 IKA – Labortecnic. Depois adicionou-se 30 μ L de solução de 2N de KOH em CH₃CH₂OH e agitou-se muito forte durante 30s.

Separou-se as fases por centrifugação e analisou-se por cromatografia capilar em fase gasosa os ésteres metílicos dos ácidos gordos.

Descrição do aparelho

Foi usado o cromatógrafo HRGS Mega-8. Fisis Instruments com detector de ionização de chama (FID), acoplado a um integrador PS com programa Crom-Card.

Os componentes foram separados em coluna capilar WCOT de 25m de comprimento, diâmetro interno 0,32mm tendo como fase estacionária Cp – SW88 (chrom-pack)

Condições de operação

Temperatura de injector – 200°C

Temperatura de detector FIT – 210°C

Temperatura programada de coluna – (160°C – 200°C)

Gás de arraste e o respectivo fluxo:

He 30mL/min

H₂ 25mL/min

Ar 300mL/min

Coefficiente de variabilidade

Segundo o programa usado Crom-Card os coeficientes de variabilidade são:

K palmítico = 1,48%

K esteárico = 0,98%

K oleico = 0,079%

K linoleico = 0,607%