

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MIKAEL DE LIMA FREITAS

ESTUDOS DAS ESPÉCIES *Cnidoscolus quercifolius* Pax et K. Hoffm E *Annona muricata* L. PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.

Maceió-AL

2013

MIKAEL DE LIMA FREITAS

ESTUDOS DAS ESPÉCIES *Cnidoscolus quercifolius* Pax et K. Hoffm E *Annona muricata* L. PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte do requisito para obtenção do título de mestre em engenharia química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientador: Prof^o. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió – AL

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

F853e Freitas, Mikael de Lima.
Estudos das espécies *Cnidocolus quercifolius* Pax e K. Hoffm e
Annona muricata L. para geração de energia / Mikael de Lima Freitas. –
2013.

73 f. : il., tabs., grafs.

Orientadora: Simoni Margareth Plentz Menghetti.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal
de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 59-63.

Anexos: f. 65-73.

1. Biodiesel. 2. Biomassa. 3. Oleaginosa. 4. Aproveitamento energético.
5. Transesterificação. I. Título.

CDU: 662.756.3

Mikael de Lima Freitas

ESTUDOS DAS ESPÉCIES *CNIDOSCOLUS QUERCIFOLIUS* E *ANNONA MURICATA* L. PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 15 de fevereiro de 2013.



BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Simoni Margareti Rientz Meneghetti
(Orientadora - PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
(Co-orientador - PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
(PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. João Gomes da Costa
(EMBRAPA)

Dedicatória,

A minha querida mãe,

Por tudo que sou hoje!

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pois sem ele nada seria possível.

Á minha mãe Maria do Carmo de Lima, ao meu avô José Pequeno da Silva (seu Dedé), que não mediram esforços para a realização dessa conquista, a minha esposa Alessandra Maria dos Santos Freitas por dar todo o apoio que precisei ao logo do tempo, a minha maior conquista Emily Lauane dos Santos Freitas minha querida filha pois tenho a certeza que sem ela a dificuldade seria maior, ela é minha fortaleza.

A todos os familiares Tio Cosme, Zezé, tia Baí, Tio Damião, Lucia, Danilo, Fabinha, Michel, Murilo, Mirela, Suany, Niki, Viví, Macena, Tio Gilberto, Cícera, Jennifer pelo apoio e incentivo.

Aos meus irmãos de coração Alan, Cristiano, João Paulo e Johnnatan não só pelo incentivo humano mais também intelectual.

As minhas cunhadas Katyane, Vanessa e Lela pelo apoio.

Aos Professores Simoni Meneghetti e Mario Meneghetti pela orientação, disponibilidade, confiança e paciência comigo por esses anos;

Aos professores da banca por aceitarem participar da comissão julgadora, sem eles esse momento não seria possível de se realizar.

Ao invertido Luis Carlos, que é um amigão de todas as horas. Pois sempre que precisei, ele estava lá para me ajudar, sua amizade faz muita diferença.

Aos colegas de UFAL: Thay, Mônica, Vanessa, Bia, Daniel Aspone, Caio, Jesu, Cleylton, Cássia, Prazeres, Deinha, Adilson, Eid, Filipe Lins, Cenira, João Gomes, Pedro, e tantos outros, pois são tantos que seria no mínimo um livro para colocar todos nessa lista, o meu sincero obrigado.

Ao aluno de iniciação científica Caio Senna pelo apoio e dedicação ao longo do trabalho.

Aos colegas de laboratório que me ajudaram de uma forma ou de outra nesse trabalho. Daniella Costa, Jailma, Jeilma, Jhosi, Davi Alexandro, Monique Angelo, Sol, Dayse, Fábio, Nereu, Angladis professoras Janaina e Rusiene pelas várias reflexões sobre o trabalho e outros com palavras de força no momento certo e alegrias concedidas.

E a um grande amigo que não posso deixar de citar Aldy dos Santos.

A todos o meu infinito obrigado!

"Deus nos ama porque consegue enxergar o que a gente ainda não é, mas o que a gente ainda poderá ser!"

Pe. Fábio de Melo.

RESUMO

Devido à busca pela sustentabilidade econômica, estudos sobre obtenção de energia através do uso direto biomassa ou de biocombustíveis, tem aumentando nos últimos anos. A energia da biomassa é obtida através da combustão de lenha, bagaço de cana, resíduos florestais, resíduos agrícola, entre outros. Já a energia proveniente do biodiesel é obtida através de sua síntese a partir de fontes vegetais ou seu uso como combustível líquido. Dessa forma a energia gerada é renovável. Hoje os recursos renováveis apresentam cerca de 20% de suprimento total de energia no mundo, sendo que só de biomassa seria da ordem de 14%. A produção de energia elétrica a partir da biomassa, atualmente, é muito defendida como importante alternativa para países em desenvolvimento. O presente trabalho tem como objetivo estudar espécies adaptáveis ao nordeste brasileiro para geração de energia. Nesse contexto, *cnidoscolus quercifolius* Pax et K. Hoffm (faveleira) e *annona muricata* L. (graviola), se caracterizam como matérias-primas com potencial uso para fonte alternativa de energia. Além da possibilidade de avaliação das várias partes da planta na geração de energia, existe a possibilidade de empregar as sementes. As mesmas contêm alto teor de óleo que pode ser empregado como fonte de triacilgliceróis para a produção de biodiesel e a torta, resultante da extração, pode ser igualmente avaliada como resíduo de biomassa.

Palavras-chave: Biomassa. Aproveitamento Energético, Oleaginosa, Transesterificação.

ABSTRACT

Due to the requirement for economic sustainability, studies on the use of biomass or biofuels to energy obtention has increased in recent years. Biomass energy is obtained by burning wood, bagasse, forest and agricultural residues, among others. Nowadays, renewable resources represent about 20% of total energy supply in the world and biomass is about 14%. The production of electricity from biomass is currently advocated as very important alternative for developing countries. The present work aims to study species adaptable to northeastern of Brazil for energy generation. In this context, *Cnidocolus quercifolius* (faveleira) and *Annona muricata* L. (graviola), are characterized as raw materials with potential use for alternative energy source. Besides the possibility of evaluating the various parts of the plant for power generation, it is possible to employ the seeds, due their high content of oil which can be used as a source of triacylglycerols for the biodiesel production.

Keywords: Biomass. Energy use. Oilseed. Biodiesel. Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1- | Oferta interna de energia no Brasil em 2012 | 19 |
| Figura 2- | Oferta e demanda de energia no Brasil, em 2012 | 20 |
| Figura 3- | <i>Cnidocolus quercifolius</i> (faveleira) | 22 |
| Figura 4- | Fruto da Faveleira | 22 |
| Figura 5- | Gravioleira | 24 |
| Figura 6- | Semente do fruto da Graviola | 24 |
| Figura 7- | Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos. pelas reações de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) trans esterificação de óleos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos. Note que as equações não estão balanceadas | 27 |
| Figura 8- | Reação global de transesterificação de triglicerídeos (SCHUCHARDT et al.,2004) | 29 |
| Figura 9- | Transesterificação. Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representam os grupos alquilas. TG= triglicerídeo; DG= diglicerídeos; MG= monoglicerídeo | 29 |
| Figura 10- | Prensa utilizada para obtenção dos briquetes | 32 |
| Figura 11- | Briquetador utilizado para compactação de amostras | 33 |
| Figura 12- | Estufa de ventilação para medir umidade | 34 |
| Figura 13- | Mufla para fazer cinzas | 35 |
| Figura 14- | Balança analítica e balão volumétrico para fazer a densidade | 36 |

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 15- | Bomba calorimétrica | 37 |
| Figura 16- | (a) Prensa para extração do óleo, (b) Aparelho de soxhlet para extração do óleo com solvente | 38 |
| Figura 17- | Cromatógrafo Gasoso Utilizado nas Análises | 40 |
| Figura 18- | titulador automático utilizado para fazer o índice de acidez | 41 |
| Figura 19- | Viscosímetro Capilar | 42 |
| Figura 20- | Densímetro Digital | 43 |
| Figura 21- | Reator pressurizado de aço inoxidável (RP) | 43 |
| Figura 22- | Espectro Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma reação de transesterificação de triglicerídeos em andamento (cinco minutos) | 44 |
| Figura 23- | Amostra depois de fazer a análise do teor de cinzas | 49 |
| Figura 24- | Poder calorífico superior de diferentes biomassas | 52 |
| Figura 25- | Cromatograma da Reação de Derivatização | 53 |
| Figura 26- | Espectro do produto da transesterificação do óleo da semente da graviola | 57 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1- | Produção Anual Brasileira de Biodiesel, (bep) no período de 2005 a 2012. | 26 |
| Tabela 2- | Resultados dos teores de umidade | 47 |
| Tabela 3- | Resultados dos teores de cinzas do galho e folha da faveleira | 48 |
| Tabela 4- | Resultados da densidade de galho e folha da faveleira | 50 |
| Tabela 5- | Resultado do potencial calorífico superior | 51 |
| Tabela 6- | Outras fontes oleaginosas | 53 |
| Tabela 7- | Composição de ácidos graxos presentes no óleo da semente da graviola | 54 |
| Tabela 8- | Caracterização do óleo da semente da graviola | 55 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | Objetivo geral | 17 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 17 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 18 |
| 3.1 | Biomassa | 18 |
| 3.2 | Biomassa florestal | 19 |
| 3.3 | Cnidocolus quercifolius – Faveleira | 20 |
| 3.4 | A gravioleira | 22 |
| 3.5 | O biodiesel | 25 |
| 3.6 | Reação de transesterificação | 28 |
| 4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 32 |
| 4.1 | Teor de umidade | 33 |
| 4.2 | Teor de cinzas | 34 |
| 4.3 | Densidade | 35 |
| 4.4 | Potencial calorífico superior | 36 |
| 4.5 | Extração do óleo da semente da graviola | 37 |
| 4.6 | Derivatização do óleo do óleo da semente da graviola | 38 |
| 4.7 | Cromatografia gasosa (CG) | 39 |
| 4.8 | Caracterização do óleo | 40 |
| 4.8.1 | Índice de acidez | 40 |
| 4.8.2 | Viscosidade | 41 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 4.8.3 | Densidade ou massa específica | 42 |
| 4.9 | Reação de transesterificação do óleo da semente da graviola | 43 |
| 4.10 | Procedimento analítico | 44 |
| 4.10.1 | Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H) | 44 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 46 |
| 5.1 | Teor de umidade | 46 |
| 5.2 | Teor de cinzas | 48 |
| 5.3 | Densidade | 49 |
| 5.4 | Potencial calorífico superior | 50 |
| 5.5 | Extração do óleo da semente da graviola | 52 |
| 5.6 | Derivatização do óleo da semente da graviola | 53 |
| 5.7 | Caracterização do óleo | 54 |
| 5.8 | Reação de transesterificação | 56 |
| 6 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 58 |
| | REFERÊNCIAS | 59 |
| | ANEXOS | 64 |

1 INTRODUÇÃO

A biomassa atualmente aparenta ser a uma das mais sustentáveis fontes de energia alternativa renovável, composta por mais de 200 bilhões de toneladas de matéria seca anual. No ano de 1850, a biomassa representava aproximadamente 85% do consumo de energia no mundo e, antes disso, era praticamente a única forma de energia usada pelo homem (GOLDEMBERG, 2009).

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

A energia de biomassa pode substituir o petróleo tanto para produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transporte. Quando produzida de forma sustentável essa fonte de energia traz grandes benefícios, incluindo reduções de níveis de emissões de CO₂, controle de resíduos, entre outros, sendo desta forma mais vantajoso que os combustíveis fósseis do ponto de vista econômico. No Brasil, muitos dos equipamentos para a conversão de biomassa em energia são de fabricação nacional, evitando assim gastos com importações e poupando contratempos com situações de crise mundial tão frequente. Assim como nos combustíveis fósseis, a energia contida na biomassa é energia química, gerada pelo processo de fotossíntese e os organismos fotossintetizantes assimilam entre 0,1% a 3,0% da energia solar incidente que pode ser convertida em combustível sintético. (CENBIO, 2002).

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas de espécies inorgânicas (YAMAN, 2004).

As fontes de biomassa incluem madeira e seus resíduos, colheitas agrícolas e seus resíduos, resíduo sólido municipal, resíduos animais, resíduo de processamento de alimento, plantas aquáticas e algas (DEMIRBAS, 2001).

Atualmente, a matriz energética mundial está baseada no petróleo, cuja produção tem tendência de declínio. Nesse contexto, o estudo da utilização de fontes alternativas de energia se tornará imprescindível no futuro. Associado a isso, há o fator ambiental, pois ao contrapor o uso do petróleo e o de biomassa como fonte de energia em veículos automotivos constata-se que os danos causados pelo primeiro ao meio ambiente, são muito maiores do que quando se utiliza a mesma quantidade de biomassa. A utilização do petróleo traz grandes riscos para o meio ambiente desde o processo de extração, transporte, refino, até o consumo, com a produção de gases que poluem a atmosfera.

Pelo exposto, conclui-se que a estratégia a ser adotada, especialmente pelos países com economias fragilizadas, é a adoção de políticas capazes de propiciar, a curto e médio prazo, o desenvolvimento de novas fontes alternativas de energia, preferencialmente renováveis, limpas e, potencialmente geradoras de novos postos de trabalho, além de contribuir para um melhor equilíbrio das suas respectivas matrizes energéticas (ORTIZ, 1996). Neste contexto, destaca-se a biomassa florestal que pode ser utilizada como fonte de energia limpa, renovável, e geradora de empregos.

A faveleira (*Cnidocolus quercifolius*) é uma planta típica do nordeste brasileiro e encontra-se distribuída pela Caatinga semiárida. Vegeta em áreas que apresentam precipitação pluviométrica abaixo dos 600-700 mm anuais em solo seco, pedregoso, sem húmus, sem cobertura protetora e exposta à forte irradiação solar, onde outras espécies normalmente não conseguem vegetar (DUQUE, 1980).

Outra fonte de energia também estudada neste trabalho é o óleo da semente da graviola (*Annona muricata L.*), que também é uma planta de fácil adaptação e é encontrada do norte do país até o estado de São Paulo.

De um modo geral, esse trabalho tem como objetivo estudar as duas espécies para fins energéticos, determinando, por exemplo, o poder calorífico, seu teor de

cinzas e sua densidade no caso da Faveleira e produção de biodiesel a partir do óleo presente na semente da graviola.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo de alternativas em termos de biomassa residual, utilizando como matérias-primas várias partes da planta *Cnidoscylus quercifolius* (Faveleira) e o óleo presente na semente da *Annona muricata* L. (Graviola) para produção de biodiesel, visando à geração de energia.

2.2 Objetivos Específicos

➤ ***Cnidoscylus quercifolius* (Faveleira)**

- ✓ Amostragem das várias partes da planta.
- ✓ Realização de estudo físico-químico das várias partes da planta, antes e após compactação (briquetagem);

➤ ***Annona muricata* L. (Graviola)**

- ✓ Obtenção do biodiesel por transesterificação, empregando rota metílica, a partir do óleo da sua semente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa

No Brasil, a biomassa constitui uma das alternativas energéticas comumente avaliadas, considerando a extensão de áreas agricultáveis no país, as características de solo e clima de seus ecossistemas e a sua diversidade biológica. A biomassa transformada em biocombustíveis tem a vantagem de ser renovável, a possibilidade de ser produzida perto do seu local de uso, e por ser uma atividade que envolve a fase de silvicultura ou agrícola, tem um importante alcance do ponto de vista socioeconômico, na medida em que pode contribuir grandemente para a geração de emprego e melhoria das condições de vida das populações rurais (CENBIO, 2002).

A biomassa é constituída por elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significantes de espécies inorgânicas (YAMAN, 2004).

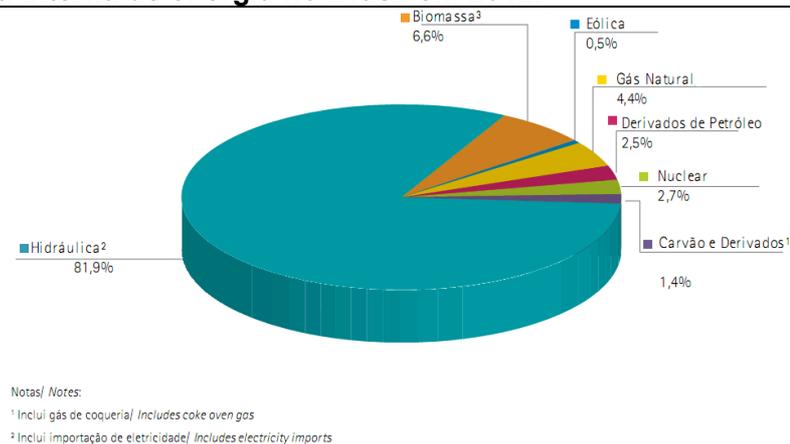
A energia de biomassa é aquela provida por materiais de origens vegetais renováveis ou obtida pela decomposição de dejetos. O Brasil tem desenvolvido tecnologia há vários anos para a utilização da biomassa como fonte de energia, gerando empregos e com muito pouco recurso financeiro (FIESP/CIESP, 2001).

Segundo LORA e ANDRADE (2009), o potencial energético da biomassa é enorme, tanto em escala mundial como no Brasil. Ao mesmo tempo, os biocombustíveis poderiam ser uma das soluções para o fornecimento de eletricidade em comunidades isoladas, o que simultaneamente pode constituir um apoio para o desenvolvimento de atividades extrativistas sustentáveis que contribuam para o desenvolvimento destas comunidades.

A bioenergia é responsável por aproximadamente 14% do consumo energético mundial. Estimativas projetam que, em vinte anos, cerca de 30% do total de energia consumida pela humanidade será através da bioenergia, energia essa que não produz poluição nem se esgota e é renovável (SOARES, T.S.et al 2004).

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo (GOLDEMBERG, 2009).

Figura 1 - Oferta interna de energia no Brasil em 2012.



Fonte: BRASIL, 2012.

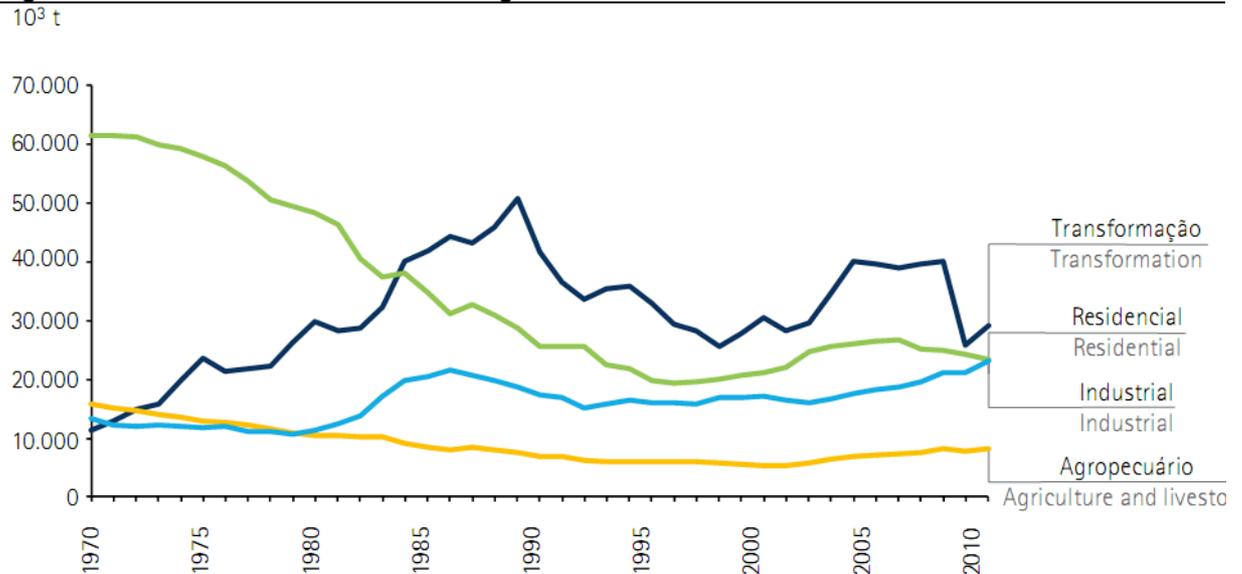
3.2 BIOMASSA FLORESTAL

No campo energético, a madeira é tradicionalmente chamada de lenha e, nessa forma, sempre ofereceu histórica contribuição para o desenvolvimento da humanidade, tendo sido sua primeira fonte de energia, inicialmente empregada para aquecimento e cocção de alimentos. Ao longo dos tempos, passou a ser utilizada como combustível sólido, líquido e gasoso, em processos para a geração de energia térmica, mecânica e elétrica (BRITO, 2007).

Segundo BRITO, 2007, a madeira ainda continuava participando da matriz energética mundial, com maior ou menor intensidade, dependendo da região considerada. Seu uso é afetado por variáveis como: nível de desenvolvimento do país, disponibilidade de florestas, questões ambientais e sua competição econômica com outras fontes energéticas, como petróleo, gás natural, hidroeletricidade, energia nuclear etc. (BRITO, 2007).

Mesmo com a industrialização e a introdução de combustíveis fósseis, a lenha de origem nativa e plantada continua sendo uma fonte importante de energia nas residências e no setor produtivo brasileiro, representando mais de 60.000 t, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Oferta e demanda de energia no Brasil em 2012



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2012.

A utilização da biomassa como fonte de energia pode aumentar consideravelmente, com o estabelecimento de políticas comercialização, geração descentralizada, próxima aos pontos de utilização e pelos benefícios ambientais.

3.3 *Cnidoscolus quercifolius* – FAVELEIRA.

A faveleira (Figura 3) é uma planta espinhenta cujas folhas e ramos novos são considerados de valor forrageiro. Pertencente a família *Euphorbiaceae*, que possui aproximadamente 300 gêneros e 6000 espécies, com distribuição em todas as regiões tropicais. No Brasil essa família possui cerca de 70 gêneros e 1000

espécies, estando entre as famílias mais comuns nas formações naturais brasileiras. As espécies são extremamente diversas e a monofilia de *Euphorbiaceae* sendo atualmente dividida em quatro famílias: *Euphorbiaceae*, *Phyllanthaceae*, *Picrodendraceae* e *Putranjivaceae*.

O gênero *Cnidoscolus Pohl* compreende cerca de 50-75 espécies, distribuídas exclusivamente na América tropical e concentradas, principalmente, no México e nordeste do Brasil (WEBSTER 1994).

Poucas espécies vegetais têm aptidão agrícola para as condições climáticas do semi-árido da região Nordeste do Brasil. Como conseqüência, é muito pequena a gama de opções agrícolas capazes de gerar renda para os agricultores. A ampliação do número de espécies aproveitáveis economicamente é difícil, principalmente considerando-se a baixa intensidade e a instabilidade das chuvas. Uma alternativa pouco explorada é o aumento do grau de domesticação de espécies nativas com boa tolerância ou resistência à seca (VIANA E CARNEIRO, 1991).

Na região semi-árida do Nordeste brasileiro, há muito tempo é conhecido o potencial de várias espécies nativas. Portanto, existe a necessidade de mostrar cientificamente o potencial de muitas espécies para que sejam exploradas de forma racional, proporcionando sua fixação de maneira ordenada, bem como, a fixação do homem do sertão nordestino (LIMA, 1989; SILVA et al., 2000).

Considerando categorias de uso em plantas da região Nordeste, especialmente em áreas de caatinga, a faveleira, com destacado desenvolvimento em regiões tropicais e boa representatividade no semi-árido nordestino, apresenta múltiplas formas de uso em comunidades urbanas e rurais (SAMPAIO et al., 2002).

Figura 3 - *Cnidoscolus quercifolius* (Faveleira).



Fonte: Autor, 2013.

Seus frutos são cápsulas tri cocas globosas de 1,0 a 2,5 cm de comprimento, de 0,8 a 1,6 cm de largura e 0,6 cm de espessura (MELO, 2000). O peso médio da amêndoa é de 0,16 a 0,23 g e equivale a 60% do peso da semente (SÍLVA, 1998). De acordo com (NÓBREGA 2001), há uma relação positiva entre o tamanho, largura, peso da semente e peso da amêndoa, resultando que sementes maiores têm amêndoa maior, possibilitando a obtenção de maior rendimento de óleo.

Figura 4 -Fruto da Faveleira



Fonte: Autor, 2013.

3.4 A Gravioleira (*Annona muricata* L.)

A *annonaceae* é uma família essencialmente tropical e subtropical e compreende aproximadamente 2.500 espécies (SANTOS - ANDRADE, 2004). Os gêneros mais comuns são *Annona*, *Guatteria*, *Xylopia* e *Rollini* (RINALDI, 2007).

No Brasil, estão registrados 29 gêneros, dentro dos quais cerca de 260 espécies sendo algumas de importância econômica. Entre as espécies de maior importância comercial destacam-se a graviola (*Annona muricata* L.), pinha (*Annona squamosa* L.), cherimóia (*Annona cherimoia*, Mill.) e a atemóia, híbrido a *A. cherimoia* e *A. squamosa* (EMBRAPA 2010).

As anonáceas englobam um grupo de frutíferas de importância econômica em diversos países como Chile, México, Venezuela, Austrália e Brasil. No Brasil estas culturas são encontradas desde o norte do País, até o estado de São Paulo. Foi na região semi-árida do Nordeste que o cultivo destas fruteiras se espalhou. Nos estados da Bahia, Pernambuco, Alagoas, Minas Gerais e São Paulo encontram-se plantios irrigados com bom nível tecnológico. Na região Nordeste, a Bahia é o principal produtor seguido dos estados de Pernambuco e Alagoas. No Norte de Minas Gerais, as anonáceas têm sido cultivadas em diversos municípios como Jaíba, Janaúba, Nova Porteirinha, Pirapora e Matias Cardoso. Este interesse pelo cultivo de anonáceas, especialmente a pinha e a atemóia, se deve ao alto preço alcançado no mercado, bem como pela sua inserção no mercado europeu e americano (EMBRAPA 2010).

Algumas espécies são usadas na medicina popular para várias finalidades e estudos químicos e farmacológicos, apesar de escassos, têm demonstrado que, algumas espécies apresentam importantes compostos bioativos (PINHEIRO et al., 2009a, b; SIEBRA et al., 2009).

Com relação à graviola, fruteira adaptável às regiões semiáridas, ocupa grande destaque nos mercados frutícolas da América do Sul, América Central e Caribe, destacando-se também o continente asiático. Apesar de não se dispor de dados estatísticos, é crescente a demanda por polpa de graviola mercado interno e com perspectivas de altas demandas pelo mercado externo. Isso tem motivado os fruticultores do Nordeste a aumentarem suas áreas de plantio, promovendo o cultivo racional desta fruta. Esta fruta já está no rol das fruteiras tropicais brasileiras, abrindo excelentes perspectivas para a exploração comercial dada o interesse crescente por parte dos consumidores e das indústrias processadoras da polpa. São escassos os dados sobre a produção, processamento e exportação desta importante fruteira (BRAGA SOBRINHO, 2010).

A *annona muricata* L. (gravioleira) (Figura 5) é uma árvore de pequeno porte que mede entre 5 e 6 m de altura, permanece viçosa ao longo do ano com folhas largas de cor verde escuro, de aparência mole e brilhante.

Figura 5 - Gravioleira



Fonte: <http://www.poderdasfrutas.com>

O fruto graviola possui cor esverdeada, espesso e comestível que possui entre 15 e 23 cm de diâmetro, em forma de coração, com polpa mucilaginosa branca e levemente ácida. A semente figura 6, com 1 a 2 cm de comprimento é preta na sua retirada do fruto passando a marrom, dias após; e encontra-se em média 100 sementes por fruto. É originária da América tropical, e encontrada em todos Estados brasileiros, mas principalmente no Nordeste (SACRAMENTO et al., 2003; MELO, 2006; NOVA, 2008).

Figura 6 - Semente do fruto da Graviola



Fonte: <http://br.ioffer.com>

No Brasil, a cultura da graviola vem ganhando destaque principalmente no Nordeste, aonde vem crescendo seu consumo seja in natura ou processada industrialmente, devido a várias características e formas de aplicação na alimentação humana, além das propriedades medicinais de suas folhas, frutos, sementes e raízes (RAMOS, et al., 2001).

Apesar do grande potencial que esta cultura apresenta o Brasil ainda não figura como um dos grandes produtores de frutos de graviola e isso decorre principalmente da falta de incentivos para expansão econômica, por problemas fitossanitários e pelas técnicas de manejo inadequadas levam a uma baixa produtividade (OLIVEIRA, 2001).

3.5 O Biodiesel

Fatores econômicos, políticos, sociais e ambientais relacionados à crescente preocupação mundial com uso de combustíveis fósseis impulsionam a pesquisa na busca de fontes alternativas de energia, derivadas de matérias primas renováveis. Uma das alternativas promissoras para substituir o óleo diesel derivado do petróleo é o biodiesel, um combustível produzido por fontes renováveis de energia, tais como óleos vegetais (soja, dendê, mamona entre outros) (Embrapa, 2011). O uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar estes problemas. Programas incentivando a produção e o uso de biocombustíveis foi implantado em vários países nas últimas décadas, como o etanol no Brasil e nos Estados Unidos, e o biodiesel, cuja produção industrial foi alavancada na última década em várias regiões do planeta (CORDEIRO et al., 2010).

A demanda pelo biodiesel cresce a largos passos, no ano de 2011, a produção brasileira atingiu 16.955.989 bep. Em 2012, um aumento de aproximadamente 118.368,000 bep na produção em relação ao mesmo período do ano anterior possibilitou que a produção chegasse a uma variação de acúmulo de 0,8%. Todavia, vale ressaltar que, cerca de 70% de todo o biodiesel produzido no

país é proveniente do óleo de soja (ANP, 2012). A Tabela 1 mostra a produção anual brasileira de biodiesel em bep no período janeiro de 2005 a novembro de 2012.

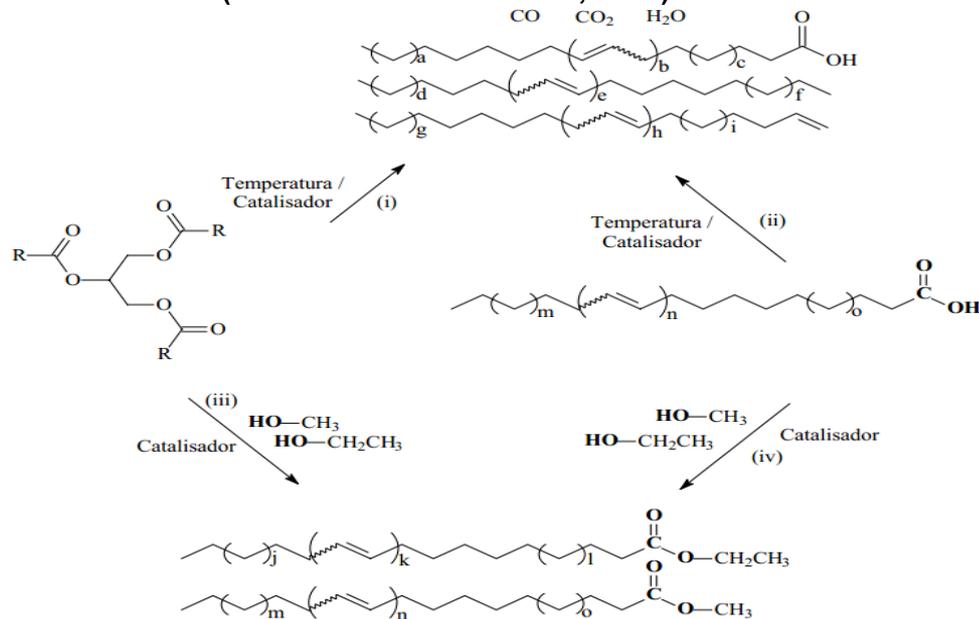
Tabela 1 - Produção Anual brasileira de biodiesel, (bep) no período de 2005 a 2012.

| Dados | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 |
|--------------|--------------|----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Jan | - | 6.822 | 108.538 | 487.121 | 573.196 | 935.326 | 1.182.061 | 1.224.432 |
| Fev | - | 6.618 | 107.421 | 489.027 | 508.943 | 1.129.546 | 1.121.513 | 1.361.467 |
| Mar | 49 | 10.942 | 143.608 | 403.984 | 837.354 | 1.358.567 | 1.481.100 | 1.401.211 |
| Abr | 83 | 11.327 | 119.095 | 408.235 | 669.025 | 1.172.985 | 1.271.218 | 1.156.970 |
| Mai | 163 | 16.352 | 164.974 | 482.137 | 657.636 | 1.286.110 | 1.398.750 | 1.351.404 |
| Jun | 145 | 41.175 | 172.290 | 651.952 | 895.385 | 1.300.138 | 1.469.097 | 1.363.312 |
| Jul | 46 | 21.131 | 169.501 | 683.796 | 980.507 | 1.315.959 | 1.585.347 | 1.461.279 |
| Ago | 362 | 32.365 | 278.875 | 694.887 | 1.059.994 | 1.466.476 | 1.572.895 | 1.614.079 |
| Set | 13 | 42.729 | 291.909 | 839.047 | 1.018.453 | 1.395.601 | 1.484.315 | 1.600.227 |
| Out | 215 | 54.441 | 340.093 | 804.529 | 994.806 | 1.268.133 | 1.509.143 | 1.601.943 |
| Nov | 1.785 | 101.662 | 357.805 | 748.684 | 1.054.323 | 1.318.712 | 1.504.726 | 1.562.210 |
| Dez | 1.809 | 92.185 | 310.956 | 710.864 | 954.375 | 1.191.759 | 1.375.824 | - |
| Total | 4.670 | 437.749 | 2.565.064 | 7.404.263 | 10.203.997 | 15.139.312 | 16.955.989 | 15.698.533 |

Fonte: ANP, 2012

As principais transformações de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em compostos que possam ser usados como biocombustíveis estão ilustrados na Figura 7. O processo de craqueamento ou pirólise de óleos, gorduras e ácidos graxos, mostrado de forma genérica nas reações (i) e (ii) da Figura 7, ocorre em temperaturas acima de 350°C, na presença ou ausência de catalisador. No craqueamento a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. A segunda rota para transformar triglicerídeos em combustível é a transesterificação, ilustrada na reação (iii) da Figura 7, que envolve a reação destes com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Outra rota é aquela conhecida por esterificação (reação (iv) da Figura 7), na qual um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ, et al, 2007).

Figura 7 - Obtenção de combustíveis líquidos a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de (i) craqueamento de óleos ou gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) trans esterificação de óleos ou gorduras e (iv) esterificação de ácidos graxos. Note que as equações não estão balanceadas (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).



Fonte: MENDONÇA, 2008.

O Brasil é pioneiro na América Latina no que diz respeito ao uso de biocombustíveis. A Lei N° 737 de 1938 e, posteriormente, a Lei N° 723 de 1993, versam sobre a obrigatoriedade do uso de etanol misturado à gasolina. As tentativas de utilização de biodiesel no Brasil iniciaram na década de 1970 e não foram motivadas por questões ambientais, pois estiveram muito mais relacionadas à conquista de autossuficiência energética ou como estratégia para superar crises econômicas. (RABELO, 2001)

Em 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097 dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu que todo o diesel de petróleo comercializado no território nacional, a partir de janeiro de 2008, deveria conter 2% de biodiesel e que, em 2013, esta mistura deveria mudar para B5. No entanto, a Resolução n° 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, determinou que o teor obrigatório de biodiesel na mistura deveria subir para 3% a partir de 1 de julho de 2008. Finalmente, razões macroeconômicas levaram o Governo Federal a antecipar o uso obrigatório da mistura B5, que

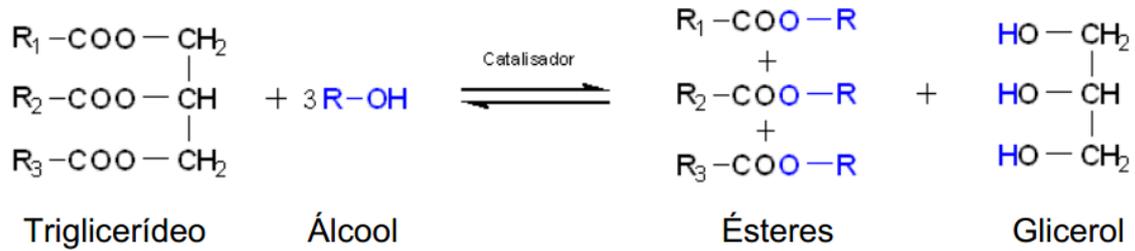
começou a vigorar em 1 de janeiro de 2010 e assim vem sendo mantido até os dias atuais.(ANP, 2011)

3.6 Reação de Transesterificação

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoila (SCHUCHARDT, et al 1998; VOLLHARDT, et al 2004). Quando ela ocorre entre óleos vegetais ou gorduras animais (triglicerídeos) e alcoóis é produzida uma mistura de monoésteres alquílicos (KNOTHE et al., 2005). A transesterificação é uma reação de equilíbrio e ocorre essencialmente pelo contato entre os reagentes.

No Brasil, a primeira patente requerida de um processo de transesterificação foi descrita em 1980 através do documento “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas” Pi - 8007957. O uso de hidróxido de sódio (ou potássio) como catalisador alcalino e de ácidos, como o sulfúrico ou o clorídrico, foi descrito com o objetivo de produzir um combustível, de maneira semelhante à proposta feita por (Chavanne) 43 anos antes (PARENTE 1980). Como se pode observar na Figura 8, a estequiometria da reação global de transesterificação requer três mols de álcool e um mol de triglicerídeo para produzir três mols de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. A mistura destes ésteres de ácidos graxos é denominada biodiesel. O glicerol gerado nessa reação é considerado um coproduto, devido a sua importância industrial (SCHUCHARDT et al.,2004).

Figura 8 - Reação global de transesterificação de triglicerídeos (SCHUCHARDT et al,2004)

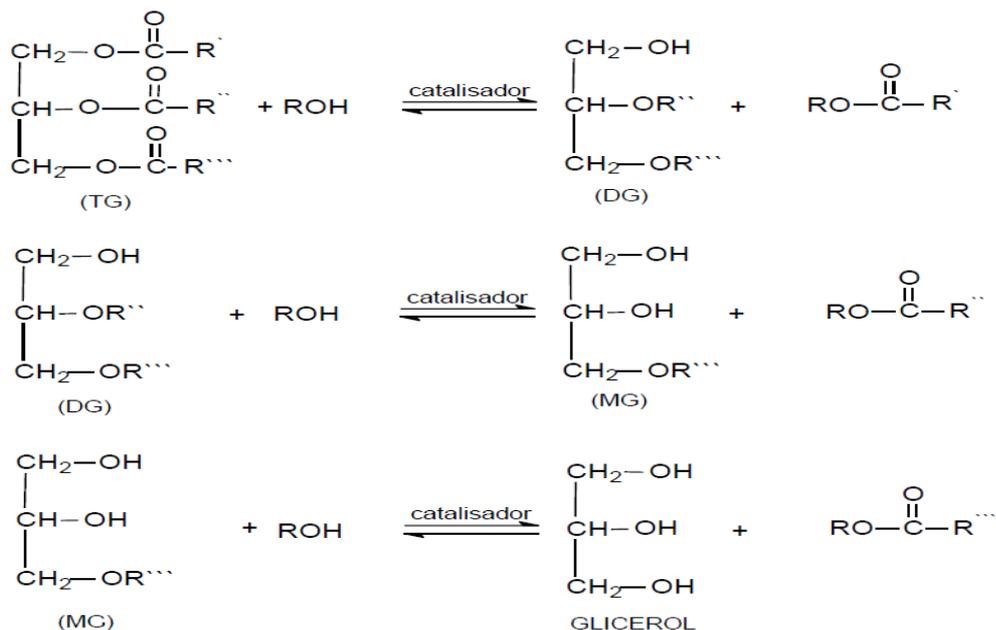


Fonte: MENDONÇA, 2008.

Como a transesterificação é uma reação reversível, ela tende a um equilíbrio em um determinado tempo. Normalmente é empregada uma quantidade maior de álcool reagente para que o equilíbrio da reação seja deslocado na direção dos produtos da reação, produzindo assim, por consequência, um aumento no rendimento de monoésteres.

O processo geral da transesterificação é composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (SCHWAB et al,1987); como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Transesterificação. Três reações reversíveis e consecutivas onde R', R'' e R''' representam os grupos alquila. TG= triglicerídeo; DG= diglicerídeos; MG= monoglicerídeo.



Fonte: SERRA, 2010.

Com relação ao agente transesterificante, o processo reacional ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, como por ex., metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico (FERRARI et al., 2005), mas metanol e etanol são os mais frequentemente empregados. Metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) (MA, et al, 1999). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol (SCHUCHARDT et al, 1998). A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol.

Este procedimento pode ser realizado tanto em meio ácido como em meio básico ou utilizando enzimas. Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (MA, et al, 1999). A maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH onde foram observados maior rendimento e seletividade (FREDDMAN et al 1986). No entanto, outros catalisadores básicos não iônicos podem ser usados na transesterificação dos triacilglicerídeos, evitando a formação de subprodutos indesejáveis como os sabões, entre eles trietilamina, piperidina, guanidinas. (SCHUCHARDT, 1998)

Ácidos sulfúricos, ácidos sulfônicos e ácidos clorídrico são geralmente empregados como catalisadores ácidos. A conversão enzimática de óleos vegetais em biodiesel oferece uma opção ambientalmente mais atrativa que os processos convencionais. (MODI, et al., 2006, TAN, et al., 2006) Enzimas hidrolíticas como as lípases são usadas como biocatalisadores, embora o processo enzimático não tenha sido desenvolvido comercialmente devido aos longos tempos reacionais, e alto custo das enzimas (SCHUCHARDT, 1998).

Como já mencionado o metanol é o álcool mais empregado na reação de transesterificação. Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool.

Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais utilizados, sendo que estes podem ser adicionados diretamente ao meio reacional ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool utilizado como agente de transesterificação. A adição direta de alcóxidos metálicos ao meio reacional é desejável, porque, a reação dos íons hidróxido com o álcool gera alcóxido e água, e esta hidrolisa ésteres graxos, diminuindo assim o rendimento da alcoólise. Os íons alcóxidos, adicionados diretamente ao meio reacional, fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que irá dar origem a um diacilglicerol. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol. (RAMOS, et al., 2011)

Recentemente estudos envolvendo catalisadores a base de metais contendo sítios ácidos de Lewis foram desenvolvidos. Tais sistemas apresentaram resultados promissores. A principal vantagem de tais sistemas se refere á sua eficácia na presença de metanol e etanol e outros alcoóis, mesmo para aqueles com cadeias alquílicas longas. Além disso, as dificuldades relacionadas com a separação de fases biodiesel/glicerol e purificação são minimizadas quando este tipo de catalisador é utilizado (FERREIRA et al, 2007; BRITO et al., 2008). O uso de complexos organometálicos na alcoólise de triglicerídeos é vantajoso, pois além de altos rendimentos reacionais obtidos em condições mais enérgicas de reação, não foi observada a formação de emulsão, semelhante àquelas que são formadas quando os hidróxidos são empregados como catalisadores nesse tipo de reação (SILVA, 2012).

4 PARTE EXPERIMENTAL

A espécie *Cnidosculus quercifolius* (faveleira) foi coletada nos municípios de Paulo Afonso – BA, Piranhas e Jacaré dos Homens, ambos em Alagoas. Já as sementes da *Annona muricata* L., foram fornecidas por uma empresa localizada na cidade de Maceió - AL. Após, a coleta, o material foi seco ao sol por um período de 7 dias. Em seguida as partes estudadas foram trituradas na máquina forrageira e, a partir daí foram submetidas às análises.

Foram realizadas caracterizações físico-químicas, para verificar a possibilidade de a faveleira constituir uma biomassa viável como fonte alternativa de energia. As análises realizadas foram teor de umidade, teor de cinzas, densidade natural do resíduo e determinação do potencial calorífico superior nas formas *in natura*, após secagem e também na forma compactada.

Para obtenção dos briquetes (forma compactada), utilizou-se uma prensa como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Prensa utilizada para obtenção dos briquetes



Fonte: Autor, 2013.

Foi pesado aproximadamente 1g de amostra para ser colocada no briquetador, (Figura 11), que foi operado a uma pressão de 60 psi e por um período de aproximadamente 5 minutos. Em seguida foram realizadas as análises.

Figura 11- Briquetador utilizado para compactação de amostras.



Fonte: Autor, 2013.

4.1 Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade do resíduo (%) foi realizada segundo a norma ABNT NBR 8112, pesando aproximadamente 1,0 g da biomassa em um cadinho, deixando-o na estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 90 minutos. Em seguida retira-se a amostra e deixa-a resfriar em um dessecador contendo sílica. Logo em seguida, a amostra é pesada e anotada os valores. O teor de umidade foi calculado de acordo com a equação 1.

Equação 1.

$$\% \text{ de umidade} = \frac{[(m_c + m_a) - m_f] \times 100}{m_a}$$

Onde, m_c é a massa do cadinho, m_a a massa da amostra e m_f a massa final.

Figura 12 - Estufa de ventilação para medir umidade.



Fonte: Autor, 2013.

4.2 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas (%) obedeceu a norma ABNT 8112, e para tanto foi pesado 1,0 g da biomassa em um cadinho seco. Colocou-se o cadinho com a amostra na mufla previamente aquecida a $710^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Deixou-se o cadinho na mufla até que o resíduo queimasse completamente (aproximadamente 1 hora). Retirou-se a amostra da mufla, deixou-a esfriar no dissecador, até temperatura ambiente e pesou para determinar a massa final. Para determinar a porcentagem de cinzas na amostra, utiliza-se a equação 2.

Equação 2.

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{(m_f - m_c) \times 100}{m_a}$$

Onde, m_f é a massa final, m_c a massa do cadinho e m_a a massa amostra.

Figura 13 - Mufla para fazer cinzas.



Fonte: Autor, 2013.

4.3 Densidade

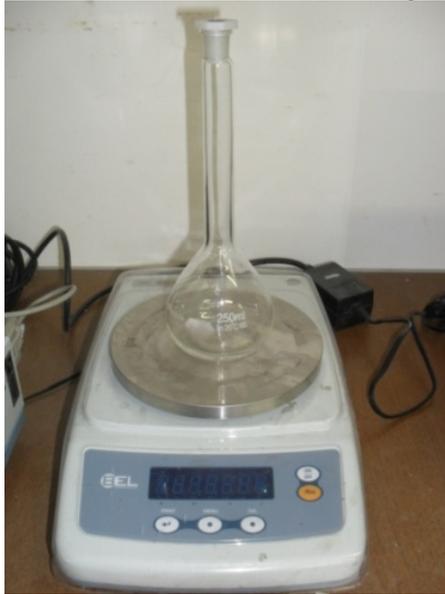
A determinação da densidade natural do resíduo (g/mL) foi realizada segundo a norma ABNT 11931 foram pesados 5,0g da amostra em balança analítica, transferindo-a para um balão volumétrico de 250 mL previamente tarado. A seguir, o volume foi completado com água destilada até sua marca de aferição e sua massa foi medida. Para determinar a densidade da amostra, primeiro temos que determinar o volume de água que adicionamos no balão volumétrico que contém as amostra subtraindo massa final menos a massa da amostra e menos a massa do balão depois determinou o volume da amostra subtraindo o volume do balão que foi de 250 mL pelo volume da amostra que já foi determinada e para determinar a densidade e por fim determinamos a densidade da amostra utilizando a equação 3, que divide a massa da amostra pelo volume da amostra.

Equação 3:

$$d_a = \frac{m_a}{v_a}$$

Onde, d_a é a densidade da amostra, m_a é a massa da amostra e v_a é o volume da amostra.

Figura 14 - Balança analítica e balão volumétrico para fazer a densidade.



Fonte: Autor, 2013.

4.4 Potencial Calorífico Superior

Por fim, foi determinado o poder calorífico (J/g) do resíduo, pela norma técnica ABNT 8633. O potencial calorífico superior foi determinado usando a bomba calorimétrica IKA-C200. Para tanto, 1g de amostra foi pesado em um cadinho específico (componente da bomba calorimétrica) e colocado dentro do calorímetro para análise, que foi realizada em triplicata. O resultado da análise é determinado automaticamente na própria bomba calorimétrica.

Figura 15 - Bomba calorimétrica.



Fonte: Autor, 2013.

4.5 - Extração do Óleo da Semente da Graviola.

As sementes da graviola foram obtidas junto a uma empresa de processamento de frutos, para industrialização da polpa, localizada na cidade de Maceió no estado de Alagoas. Antes da extração do óleo, as sementes passaram por um processo de tratamento porque elas foram fornecidas junto com resíduos de polpa. Para separar as sementes da polpa utilizou-se um processo de lavagem com água, empregando uma peneira granulométrica de 0,10 mm de diâmetro. Após a separação, as sementes obtidas passaram por um processo de secagem ao sol por aproximadamente 7 dias.

Para obter o óleo da semente da graviola (*Annona muricata L.*) dois tipos de extrações foram necessários a mecânica com uma prensa e/ou por extração com solvente (Soxhlet) como mostram respectivamente pelas Figuras 16a e 16b. No caso da extração Soxhlet foi utilizando como solvente o hexano. Após a extração, esse óleo foi armazenado à temperatura de aproximadamente -10°C para evitar posteriores processos de oxidação e foi descongelado apenas no momento das reações e ou análises.

Figura 16(a) - Prensa para extração do óleo.



Figura 16(b) - Aparelho de soxhlet para extração do óleo com solvente.



Fonte: Autor, 2013.

Para calcular o rendimento da extração do óleo da semente da graviola, utilizou-se a equação 7.

Equação 4:

$$\text{Rendimento} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Onde, m_i é a massa inicial e m_f e a massa final.

4.6 Derivatização do Óleo da Semente da Graviola

Para determinar a porcentagem de todos os ácidos graxos presentes no óleo da semente da graviola e saber qual a sua massa molecular, foi feita a derivatização do óleo da semente da graviola. A reação foi processada em um balão de vidro submerso em um banho de óleo e acoplado a um condensador de refluxo, controlada por uma chapa de aquecimento contendo um controlador automático de temperatura e agitação magnética. Para a reação, pesou-se no balão com o auxílio

de uma balança analítica aproximadamente 0,5g do óleo, foi adicionado 10 mL de álcool metílico e 0,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. A reação foi mantida em refluxo por 2h com uma temperatura de aproximadamente 65 °C. Após as 2h de reação o sistema foi desligado. Em seguida transferiu-se a amostra para um funil de separação com 10 mL de NaCl 20%. Adicionou-se 10 mL de éter etílico e agitou um pouco o funil manualmente e esperou um tempo necessário para decantar e separar a fase orgânica da fase aquosa. Esse processo de separação foi repetido por mais duas vezes. Na fase orgânica foi adicionado por 15 mL de água destilada separando sempre a fase orgânica da aquosa por várias vezes até que fosse removida toda a acidez da amostra que é indicada quando o indicador vermelho de metila passa de vermelho para o laranja. Após todo o processo o produto obtido foi analisado por cromatografia gasosa.

4.7 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG).

Para a análise de cromatografia gasosa CG foi pesado aproximadamente 0,15g do produto obtido na derivatização do óleo em um pequeno frasco com tampa. Em seguida, adicionou-se a essa massa 1 mL de hexano e logo após foi feita a análise utilizando um cromatógrafo gasoso. O equipamento utilizado foi *GC 2010, Shimadzu plus* (Figura 17), equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão de split de 1:30 e volume de amostra de 1µL. Foi empregada uma coluna wax (100% polar e constituída de polietileno glicol) com 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno. A programação da temperatura foi com a temperatura inicial de 160°C permanecendo por 1 min; aquecimento de 160°C até 225 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, uma segunda taxa de aquecimento de 7 °C/min até 245°C. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 240°C com um fluxo de 3,0 mL/min e um tempo de corrida de 11min.

Figura 17 - Cromatógrafo Gasoso Utilizado nas Análises.



Fonte: Autor, 2013.

4.8 Caracterização do Óleo.

A metodologia empregada para a caracterização do óleo da semente da graviola é apresentada a seguir.

4.8.1 Índice de Acidez

O sentido de calcular o índice de acidez fundamenta-se na determinação de ácidos graxos livres no óleo da referida espécie, extraídas por solvente. As análises foram feitas com um titulador automático potenciométrico, de modelo *AT-500N*, da marca KEM (Figura 18), no qual foi utilizada uma solução de KOH em isopropanol. A metodologia consistiu, em pesar 0,25 g da amostra em um béquer de 125 mL, adicionou-se 50 mL de isopropanol no béquer que contém a amostra e logo após a mistura foi homogeneizada com a ajuda de agitador magnético. Com o início da titulação a mistura vai recebendo a solução de KOH até que o ponto de equivalência fosse alcançado.

Figura 18 - Titulador automático utilizado para fazer o índice de acidez.



Fonte: Autor, 2013.

4.8.2 Viscosidade

Para calcular a viscosidade, foram medidos, 8,5 mL do óleo e adicionado no viscosímetro capilar *Cannon-Fenske*. Inicialmente esperou-se a temperatura do banho estabilizar por aproximadamente 10 minutos, em seguida colocou o viscosímetro dentro do banho (Figura 19), esperou aproximadamente 20 minutos para que atingisse o equilíbrio térmico e iniciou a sucção do óleo. Em seguida foi observada a passagem do óleo pelo menisco superior e iniciou-se a contagem com um auxílio de um cronômetro até o óleo chegar ao menisco inferior. Essa análise foi feita em triplicata.

Para calcular o viscosidade, utiliza-se a equação 9, na qual é calculada a média do tempo percorrido pelo óleo ao passar pelo menisco superior e inferior de um capilar, respectivamente. A constante utilizada na equação depende de qual viscosímetro será utilizado na análise.

Equação 5:

$$v = k X t$$

Onde v é a viscosidade, k é a constante e t é o tempo de escoamento entre as marcas do capilar.

Figura 19 - Viscosímetro Capilar no banho termostático.



Fonte: Autor, 2013.

4.8.3 Densidade ou Massa Específica

Para saber a densidade foi utilizado um densímetro digital com as seguintes especificações *Density Specific Gravity-Concentration Meter DMA 35N Petrol Density Meter* de fabricação *Anton Paar* (Figura 20). A amostra foi colocada em um Becker de 20 mL e resfriada com banho de gelo até atingir a temperatura de 20⁰C. Após a temperatura do óleo ser atingida, iniciou-se à análise que consiste na sucção do óleo contido no becker com o densímetro. As análises são feitas em triplicatas e os resultados das análises são mostrados automaticamente no próprio densímetro.

Figura 20 - Densímetro Digital.



Fonte: Autor, 2013

4.9 Reação de Transesterificação do Óleo da Semente da Graviola.

A reação de transesterificação foi realizada num reator de aço inox no qual foi empregada uma razão molar de 400:100:1 de álcool metílico, óleo e DBTDL como catalisador, respectivamente. O reator (Figura 21) é composto de um copo de aproximadamente 145 mL, e o mesmo foi colocado em um forno de aquecimento com controlador automático de temperatura. O equipamento possui ainda uma válvula de saída de líquido, pela qual são retiradas as alíquotas no tempo reacional requerido, um manômetro e agitação mecânica no reator.

Figura 21 - Reator pressurizado de aço inoxidável (RP)



Fonte: SILVA, 2012.

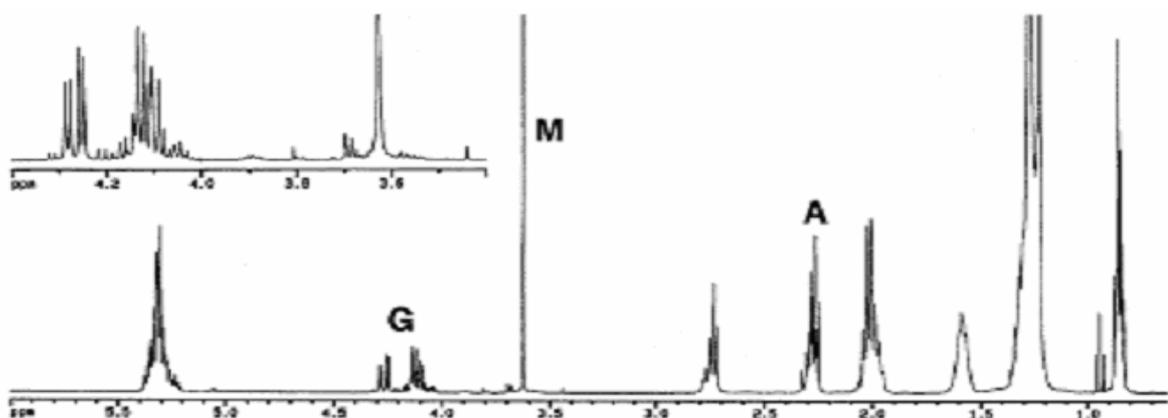
O tempo reacional foi de 8 horas e a temperatura empregada 160°C . O produto obtido na reação de transesterificação foi lavado com água destilada e centrifugado (5 minutos/10000 rpm), sendo este processo de lavagem foi repetido três vezes. Após ser lavada e centrifugada a mistura reacional, fase orgânica, foi transferida para um recipiente adequado, no qual foi adicionado um agente dessecante sulfato de magnésio anidro e após um tempo em contato com o sulfato foi levado para centrifugar apenas uma vez por 5 minutos em 10000 rpm, em seguida foi feita a análise.

4.10 Procedimento Analítico

4.10.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

De acordo com (KNOTHE, 2000), a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) pode ser empregada no monitoramento de uma reação de transesterificação de triglicerídeos, através do acompanhamento dos sinais de prótons: **A** - Multiplete entre 2,2 e 2,4 ppm; **G** - Multiplete entre 4,0 e 4,5 ppm e **M** - Singlete a $\approx 3,6$ ppm como mostra a Figura 22, (KNOTHE, 2000).

Figura 22 - Espectro Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma reação de transesterificação de triglicerídeos em andamento (cinco minutos).



Fonte: (KNOTHE, 2000).

Para calcular o rendimento de monoésteres formados após a reação de transesterificação do óleo da semente da graviola utilizou-se a equação 6.

$$R_{Em} = 100X \frac{I_{Em}}{(9XI_{TAG} + 5XI_{Em})}$$

Onde, R_{Em} são os rendimentos dos ésteres metílicos, I_{Em} é a integração dos sinais dos ésteres metílicos em 3,6 ppm e I_{TAG} é a integração dos sinais nas regiões entre 4,0 e 4,5 ppm

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho teve como objetivo investigar fontes alternativas de energias utilizando como produto duas espécies de plantas que se adaptem em solos castigados pela seca ou que não exijam muitos cuidados em seu cultivo melhorando assim seus custos.

Os resultados obtidos nesse estudo estão distribuídos em tópicos. Do tópico 5.1 ao 5.4 são apresentados o estudo físico-químico da faveleira. A partir do tópico 5.5 estão apresentados os resultados obtidos do estudo do óleo da semente da graviola para produção do biodiesel.

5.1 Teor de Umidade

O teor de umidade corresponde à perda em peso sofrida quando a amostra é aquecida em condições nas quais a água é removida. Os resíduos obtidos no aquecimento são chamados de resíduos secos. A Tabela 2 apresenta os resultados do teor de umidade na forma *in natura*, com compactação e sem compactação das amostras de galhos e folhas. Analisando a tabela 2, verifica-se que as amostras *in natura* apresentaram os maiores teores de umidade. Constata-se, também, que o teor de umidade na forma *in natura* é maior nos galhos do que nas folhas. Por outro lado as amostras tanto de galho quanto das folhas quando submetidas ao processo de secagem com e sem compactação apresentaram diferenças de teor de umidade.

Tabela 2 - Resultados dos teores de umidade

| Material | Tipo | Umidade (%) |
|----------|------------------|-------------|
| Galho | <i>in natura</i> | 56,38 |
| Galho | sem compactação | 12,90 |
| Galho | com compactação | 8,64 |
| Folha | <i>in natura</i> | 32,85 |
| Folha | sem compactação | 8,45 |
| Folha | com compactação | 6,83 |

Fonte: Autor, 2013.

Analisando os resultados da Tabela 2 do teor de umidade, tanto dos galhos como das folhas compactados, nota-se que ambos os valores são menores que na forma sem compactação isto pode ser explicado pelo fato de quando aplicado uma pressão para compactar as amostras, a temperatura dentro do briquetador (Figura 11) aumenta e esse aumento de temperatura é notado quando o briquete é retirado no briquetador, conseqüentemente vai eliminar vestígios de água presentes na amostra. Estes valores são considerados bons comparados com o teor de umidade de outras biomassas como, por exemplo, apresentado por MORAIS, 2006, no qual a casca do arroz que na forma compactada apresentou 4,28% de teor de umidade e o sem compactação 10,61%. HOFFMAN, 2010 diz que um alto teor de umidade não gera dificuldades técnicas na gaseificação, mas sim uma redução na eficiência do processo, pois a energia necessária para evaporar a água e manter a temperatura de operação se obtém pela alimentação de mais combustível e oxidante.

5.2 Teor de Cinzas

A Tabela 3 mostra os resultados da determinação do teor de cinzas tanto das amostras de galhos quanto das folhas e nota-se que os materiais provenientes da folha na forma seca e em forma de briquete apresentaram os maiores teores.

Tabela 3 - Resultados dos teores de cinzas do galho e folha da faveleira

| Material | Tipo | Teor de cinzas (%) |
|----------|----------------------------|--------------------|
| Galho | <i>in natura</i> | 2,02 |
| Galho | sem compactação (seco) | 3,55 |
| Galho | com compactação (briquete) | 1,98 |
| Folha | <i>in natura</i> | 2,77 |
| Folha | sem compactação (seco) | 11,59 |
| Folha | com compactação (briquete) | 10,69 |

Fonte: Autor, 2013.

É desejável que quando a biomassa for queimada tenha a menor quantidade de cinzas possível, pois, essa quantidade é considerada como matéria inerte, quer dizer que não produz calor, pois esse é resultante da combustão dos compostos orgânicos contidos na biomassa.

Observando os resultados do teor de cinzas das amostras de folhas, sem e após compactação, constata-se que o resultado é muito acima do desejado já que na literatura o teor de cinzas típico para a biomassa é próximo de 3%. Segundo GONÇALO, R. et al, 2008, as cinzas são resultados da combustão da biomassa, qual se processa em altas temperaturas, tornando-se necessário conhecimento do comportamento destas cinzas para evitar operações inadequadas. As mesmas podem originar-se de elementos metálicos já presentes no combustível; de argila,

areia e sais que possam estar na biomassa e ainda por solos misturados a biomassa durante sua colheita ou manuseio. Nesse contexto, tais resultados devem ser analisados com cautela, pois as caracterizações não puderam ser repetidas por insuficiência de amostra.

Figura 23 - Amostra depois de fazer a análise do teor de cinzas.



Fonte: Autor, 2013.

Quando se compara os resultados do teor de cinzas dos galhos nas diferentes formas (Tabela 3), nota-se que na forma compactado o valor foi menor do que na forma não compactada. Tais resultados são esperados, pela razão discutida anteriormente, quando se compara o teor de cinzas das folhas.

5.3 Densidade

Os resultados da Tabela 4 apresentam as densidades encontradas para as amostras do galho e da folha. Verifica-se que as amostras em forma de compactada apresentando os maiores valores.

Comparando os valores apresentados na Tabela 4, nota-se que na forma compactada tanto para os galhos quanto para as folhas, apresentaram valores de densidades maiores do que na forma não compactada e na forma *in natura*. Isso pode ser explicado pelo fato que com a compactação a uma maior interação entre as partes (material compactado).

Tabela 4 - Resultados da densidade de galho e folha da faveleira

| Material | Tipo | Densidade (g/mL) |
|----------|----------------------------|------------------|
| Galho | in natura | 0,67 |
| Galho | sem compactação (seco) | 0,50 |
| Galho | com compactação (Briquete) | 0,82 |
| Folha | in natura | 0,59 |
| Folha | sem compactação (seco) | 0,58 |
| Folha | com compactação (Briquete) | 0,84 |

Fonte: Autor, 2013.

Vale salientar que a densidade da biomassa é muito importante para o transporte e armazenamento do material. A densidade é definida como a razão entre a massa específica da biomassa pela massa específica da água.

5.4 Poder Calorífico Superior

A Tabela 5 mostra os resultados da determinação do poder calorífico superior (PCS) tanto do galho quanto das folhas. Verifica-se que o material proveniente da folha compactada apresentou o maior poder calorífico.

Tabela 5 - Resultado do potencial calorífico superior (PCS)

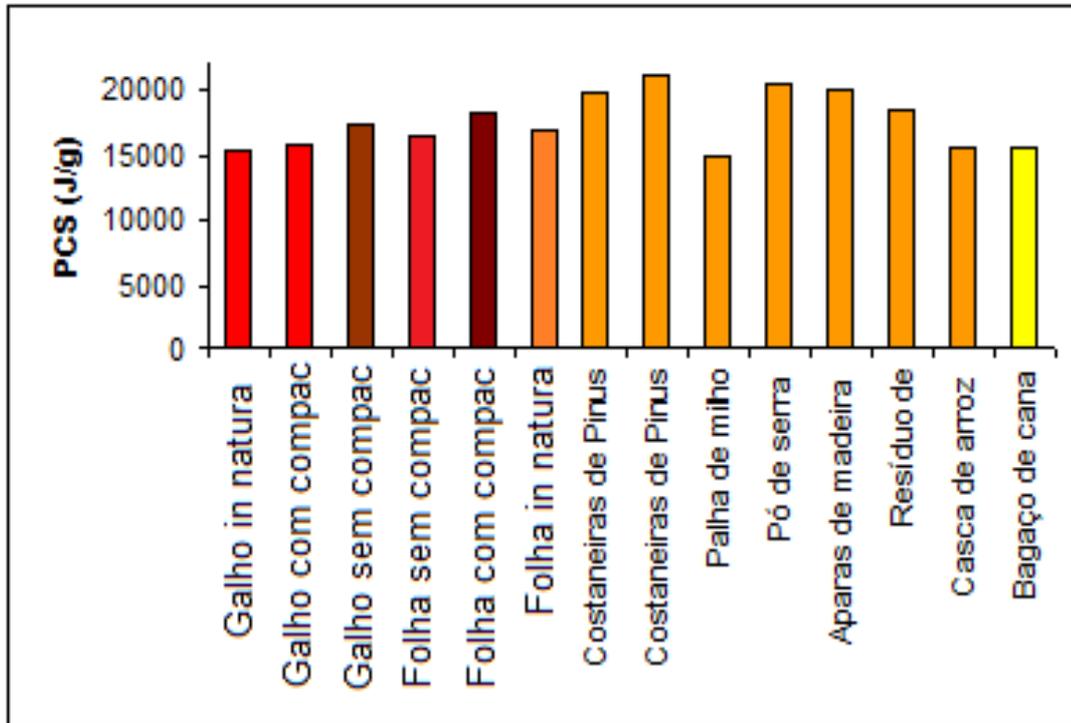
| Material | Tipo | PCS (J/g) |
|----------|-----------------|-----------|
| Galho | in natura | 15138,33 |
| Galho | sem compactação | 15752,00 |
| Galho | com compactação | 16834,00 |
| Folha | in natura | 17377,00 |
| Folha | sem compactação | 16436,00 |
| Folha | com compactação | 18234,33 |

Fonte: Autor, 2013.

Se compararmos o PCS dos galhos e das folhas da Faveleira com outras biomassas como, por exemplo, o bagaço de cana, casca de arroz, folha da castanhola e a palha do milho, por exemplo, notaremos que os valores são bem próximos, como pode ser observado na Figura 24 (QUIRINO, 2005).

Nota-se que de todas as partes analisadas a que apresentou maior poder calorífico foi à folha com compactação, seguida de folha in natura, galho sem compactação, folha sem compactação, galho com compactação e por fim galho in natura. Em média as amostras secas quer dizer com e sem compactação apresentaram maior poder calorífico isso é esperado pelo fato que, essas amostras apresentou menor teor de umidade facilitando assim a sua queima produzindo assim maior temperatura.

Figura 24 - Resultados de análises do poder calorífico superior de diferentes biomassas.



Fonte: Alguns valores foram obtidos de Quirino, (2005) e confrontados com dados experimentais obtidos nesse estudo.

5.5 Extração do Óleo da Semente da Graviola

O rendimento do óleo bruto da semente da graviola, obtido através de prensagem mecânica foi de 13,38%, já com a extração por solvente o rendimento subiu para 23,2%. Observa-se que a extração por solvente teve um rendimento bem superior comparado com a prensa. Isso é devido pelo fato de o solvente (no caso o hexano) garantir o completo desengorduramento da semente aumentando assim seu rendimento.

Tabela 6 - Outras fontes oleaginosas

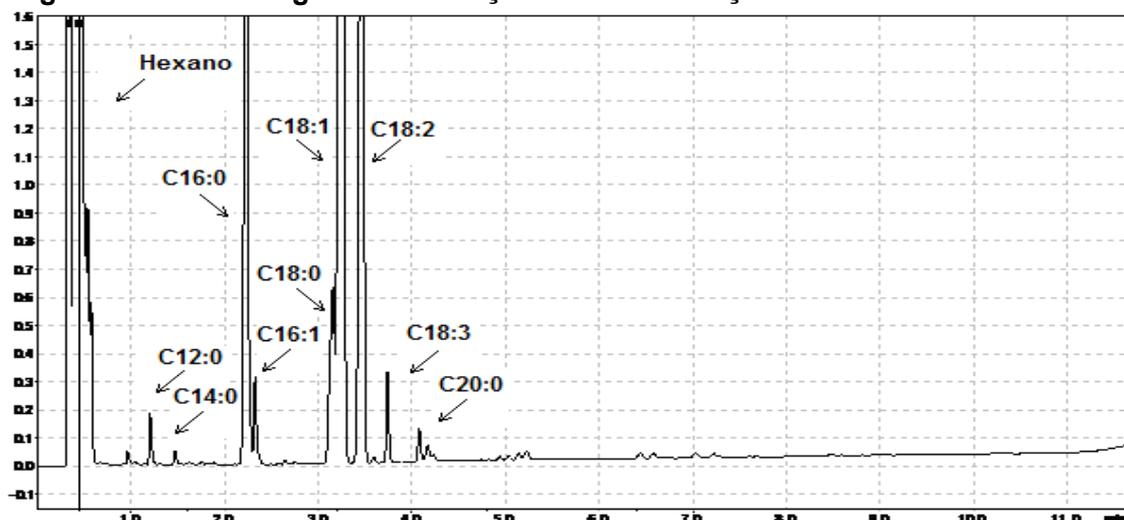
| Fonte de óleo | Conteúdo (%) |
|----------------------------|--------------|
| PINHÃO MANSO | 53 |
| AMENDOIM | 43 |
| GIRASSOL | 50 |
| DENDÊ | 20 |
| ALGODÃO | 15 |
| SOJA | 20 |
| SEMENTE DA GRAVIOLA | 23 |

Fonte: TRZECIAK, 2008r

5.6 Derivatização do Óleo da Semente da Graviola

Foram identificados nove ácidos graxos presentes no óleo da semente da graviola, como é mostrado no cromatograma da Figura 25, sendo cinco deles saturados e quatro insaturados. Os ácidos graxos mais abundantes presentes no óleo foram os ácidos palmítico, oléico e linoléico. O resultado da composição percentual em ácidos graxos do óleo está apresentado na Tabela 6, comparativamente a dados da literatura.

Figura 25 - Cromatograma da Reação de Derivatização.



Fonte: Autor, 2013.

Tabela 7 - Composição de ácidos graxos presentes no óleo da semente da graviola, apresentada comparativamente a dados da literatura.

| Ácidos graxos | (%) | (%) (J. A., 2010) |
|----------------------------------|------------|-----------------------------|
| C 12:0 (Láurico) | 0,7 | - |
| C 14:0 (Mirístico) | 0,2 | - |
| C 16:0 (Palmitico) | 20,5 | 25,5 |
| C 16:1 (Palmitoleico) | 1,1 | 1,5 |
| C 18:0 (Esteárico) | 2,1 | 6,0 |
| C 18:1 (Oleico) | 42,8 | 39,5 |
| C 18:2 (Linoleico) | 31,1 | 27,0 |
| C 18:3 (Linolênico) | 1,3 | - |
| C 20:0 (Araquídico) | 0,2 | - |
| C 20:1 (Gondoico) | - | 0,5 |
| Ácidos Graxos saturados | 23,7 | 31,5 |
| Ácidos Graxos insaturados | 76,3 | 68,5 |

Fonte: Autor, 2013.

A partir dos dados da Tabela 6 é possível verificar que o óleo de graviola é um óleo bastante insaturado, o que pode conferir tendência a reações de oxidação. As diferenças observadas entre a composição do óleo determinada nesse estudo e os dados de literatura se devem provavelmente a diferentes condições edafoclimáticas, às quais a planta foi submetida, além de diferentes épocas de colheita e manuseio (armazenamento, tratamentos, etc.).

5.7 Caracterização do Óleo

De acordo com PIGHINELLI (2007), o peso molecular dos óleos pode ser calculado com base na composição em ácidos graxos presente em um óleo para calcular o peso molecular do óleo da semente da graviola foi utilizado à equação 10

Equação 6:

$$PM_{\text{óleo}} = 3 \times \left(\sum_{i=1}^i AG_i \times PM_{AGi} \right) + PM_G - 3 \times PM_{\text{água}}$$

Onde, $PM_{\text{óleo}}$ é o peso molecular do óleo em g/mol, AG_i é a quantidade do ácido graxo na molécula, PM_{AGi} é o peso molecular do ácido graxo em g/mol, PM_G é o peso molecular de uma molécula de glicerol e $PM_{\text{água}}$ é o peso molecular da água perdida na formação dos triglicerídeos.

Com base nos valores da Tabela 6 foi possível determinar que o peso molecular (equação 6) do óleo de graviola, de 839,6 g/mol.

Os resultados das demais caracterizações do óleo da semente da graviola estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização do óleo da semente da graviola.

| Características | Resultados |
|---------------------------------------|-------------------|
| Peso molecular (g/mol) | 839,6 |
| Índice de Acidez (mg KOH/g) | 5,17 |
| Viscosidade (mm²/s) | 39,96 |
| Densidade (g/cm³) | 0,912 |

Fonte: Autor, 2013.

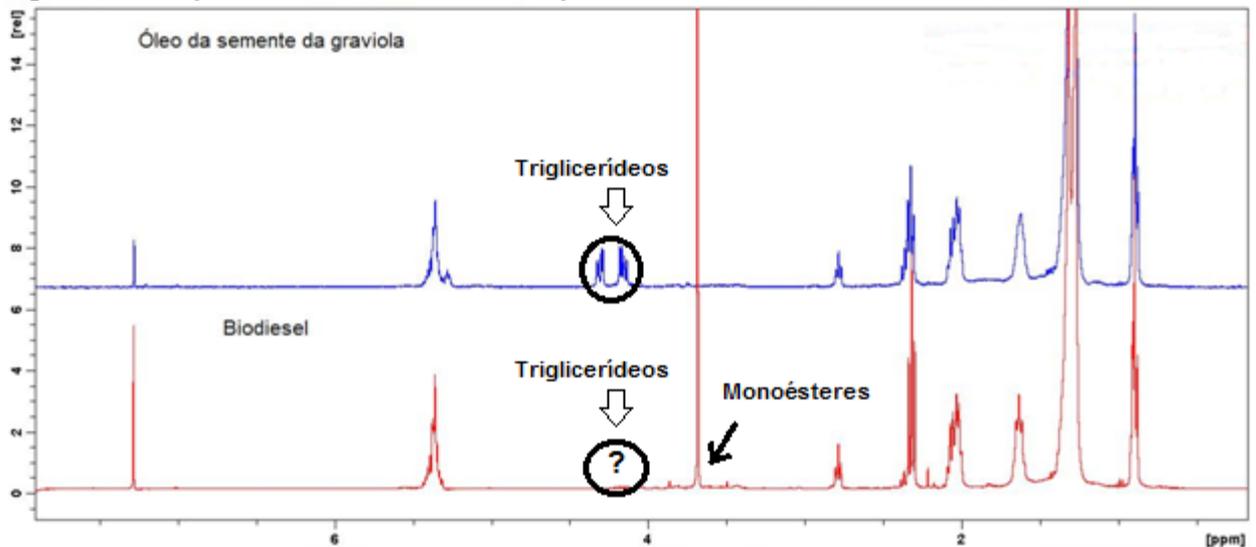
O óleo da semente da graviola apresentou um índice de acidez de 5,1732 mgKOH/g óleo, correspondente a 2,58% de acidez, expresso em ácido oleico. O índice de acidez está de acordo com os limites de qualidade estabelecidos para o uso como matéria-prima na produção de biodiesel pela reação de transesterificação.

O resultado de viscosidade a 40°C do óleo foi de 39,96 mm²/s. De acordo com a literatura o alto valor de viscosidade do óleo vegetal, em relação ao óleo diesel comercial, é um dos principais motivos que não permitem a utilização dos óleos vegetais *in natura* como combustível. Sendo assim, um dos principais objetivos do processo de transesterificação é a redução da viscosidade dos óleos vegetais e gorduras a valores próximos a viscosidade do diesel que varia entre 1,9 e 4,1 mm²/s. E por fim, o resultado da densidade do óleo que de 0,912 g/cm³, muito próximo do valor de 0,922 g/cm³ descrito na literatura (ONIMAWO, 2002).

5.8 Reações de Transesterificação

O biodiesel foi obtido empregando uma razão molar de 400:100:1 (álcool:óleo:catalisador) respectivamente. O catalisador empregado na reação de transesterificação foi dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) e o álcool foi o MeOH, no qual o rendimento em ésteres metílicos foi de 96,8% como mostra o espectro de RMN ¹H da Figura 26, que, que permitem a comparação entre o óleo antes da reação de transesterificação e após a reação (8 horas a 160°C). De acordo com KNOTHE 2000, o desaparecimento dos sinais entre 4,0 e 4,5 ppm presentes no óleo da semente da graviola implica que todo o triglicerídeos foram transformado em monoésteres que sua formação esta nos sinal próximos de 3,6 ppm como mostra a figura 26.

Figura 26 - Espectro de RMN ^1H ante e após a reação de transesterificação.



Fonte: Autor, 2013.

Também foram realizadas as caracterizações de densidade e índice de acidez do produto da reação, de acordo com a resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012 (anexo 1). De acordo com tal resolução, o resultado obtido para densidade (0,897) atende à especificação, que é de 0, 850 – 0,900. O índice de acidez (1,32 mg KOH/g) ficou um pouco acima do valor recomendado pela ANP, que é no máximo de 0,5 mg KOH/g, mas esse valor pode ser justificado pelo fato do produto não ter passando por nenhum processo de refino.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVA

Para todas as partes da espécie *Cnidoscolus quercifoliuns* (Faveleira) estudadas, os parâmetros determinados indicaram a potencialidade de seu uso para a geração de energia por queima direta. A exceção são os resultados das análises das folhas, que se mostraram acima do esperado na determinação do teor de cinzas. Foi verificado que quando o valor do teor de umidade é mais alto, o valor do poder calorífico é mais baixo. O mesmo pode ser aplicado relacionando o teor de cinzas com o poder calorífico de ambas as formas. Isso é explicado pelo fato de quando a biomassa tem um percentual de umidade ou de material inerte alto, necessita de mais energia para iniciar o processo de queima, pois logo o poder calorífico é reduzido, aumentando o consumo de combustível (biomassa).

Com relação ao estudo de produção de biodiesel utilizando o óleo da semente da graviola, foi mostrado que através da reação de transesterificação é possível produzir o biocombustível e que o mesmo atende o parâmetro de densidade, recomendado pela ANP.

Como perspectiva para trabalhos futuros, pretende-se: (i) realizar a reação de transesterificação do óleo da semente da Faveleira, para assim tentar produzir o biodiesel, (ii) caracterizar a torta resultante da extração do óleo da semente da graviola, a fim de verificar seu potencial de geração de energia.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal de biodiesel 2012**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 31 jan 2013.

BRAGA SOBRINHO, R. **Potencial de exploração de anonaceas no nordeste do Brasil**. Fortaleza: EMBRAPA, 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco energético nacional 2012**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2012.aspx>>. Acesso em: 31 jan. 2013.

BRITO, J. O. O uso energético da madeira. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, n. 59, 2007.

BRITO, Y. C. et al. Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 24-28, 2008.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Estado da arte da gaseificação**. São Paulo, 2002.

CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P. Em biodiesel in South America. In: KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. (Org.). **The biodiesel handbook**. 2. ed. Urban: AOCS Press, 2010. v. 1, p. 331-354.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuel and chemicals. **Energy Convers Manage**, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DUQUE, J. G. **O nordeste e as lavouras xerófilas**. 3. ed. Mossoró: Fundação Guimarães Duque, 1980.

EMBRAPA. **Potencial de exploração de anonaceas no nordeste do Brasil**. Fortaleza, 2010.

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

FERREIRA, D. A. C. et al. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes. **Applied Catalysis A**, v. 317, n.1, p. 58-61, 2007.

FEDERAÇÃO DAS INDUSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Centro das Indústriado Estado de São paulo. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa**. 2001. Disponível em: < www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=4505>. Acessado em: 15 de jan. 2013.

FRANCO, P. F. **Biodiesel, glicerol e microorganismos**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2011. Disponível em: < <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2011/biodiesel-glicerol-e-microorganismos-1/>>. Acesso em: 16 fev. 2013.

FREDDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

Goldemberg, J. Biomassa e energia. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GONÇALO, R. et al. **Combustão e gasificação de biomassa sólida soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2008. v.1, p.89.

SOLÍS-FUENTES, J. A. et al. Caracterización fisicoquímica y comportamiento térmico del aceite de "almendra" de guanábana (*Annona muricata*, L). **Grasas y Aceites**, v. 61, n. 1, p. 58-66, enero./mar. 2010. ISSN 0017-3495. DOI: 10.3989/gya.064309.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; **The biodiesel handbook**. Champaign: AOC Press, 2005.

LIMA, D. A. **Plantas da caatinga**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1989. 275 p.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 777-788, 2009.

HANNA, M. A. F. Biodiesel production: a review. **Biosour. Technol**, v. 70, p.1-15, 1999.

MELO, A. L. **Estudos taxonômicos sobre o gênero *Cnidosculus Pohl* (Crotonoideae – Euphorbiaceae) no estado de Pernambuco – Brasil**. Recife, 2000. 153 f. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2000.

MELO, B. S. C. **Avaliação do potencial inseticida de produtos naturais e sintéticos no controle das brocas da graviola**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia : Fitotecnia) - Universidade Federal do Ceará, 2006.

MENDONÇA, D. R. **Emprego de catalisadores de estanho(IV) em reações de transesterificação: obtenção de biodiesel**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, 2008.

MODI, M. K. et al. Lipase-mediated transformation of vegetable oils into biodiesel using propan-2-ol as acyl acceptor. **Biotechnol. Lett.**, v. 28, p. 637-640, 2006. Doi: 10.1007/s10529-006-0027-2.

MORAIS, M. R. et al. Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação, **Enc. Energ. Meio Rural**, Ano, 6, 2006.

NÓBREGA, S.B, **A faveleira (*Cnidocolus quercifolius*) como uma fonte alternativa na alimentação humana e animal no Semiárido Paraibano**. 2001. 143 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.

NOVA, N. S. V. **Ação leishmanicida de alcalóides e acetogeninas extraídas de *Annonaceae* do estado de Ceará**. 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias) - Universidade Estadual do Ceará, 2008.

OLIVEIRA, M. A. S. **Graviola produção: aspectos técnicos**. Brasília, DF: EMBRAPA. Cerrados, 2001. 78 p. 2001.

ONIMAWO, I. A. Proximate composition and selected physicochemical properties of the seed, pulp and oil of sour sop (*Annona muricata*). **Plant Foods Hum. Nutr.**, v. 57, n. 2, p.165-171, Spring, 2002.

ORTIZ TORRES, L. **Aprovechamiento energético de la biomasa forestal**. 1996. Disponível em: <http://www.webs.uvigo.es/33ciclo_irmma/?mod=tema&d=8>. Acessado em: 10 jan. 2013.

PARENTE, E. J. S. **Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas**. BR n. PI 8007957, 5 dez. 1980, 1980.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

PINHEIRO, M. L. B. et al. Constituintes químicos de *Annona amazonica* R. E. Fries (*Annonaceae*). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009. Fortaleza. **Anais....** Fortaleza, 2009.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, n. 89, p. 100-106, abr. 2005.

RABELO, I. D. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2001.

SACRAMENTO, C. K. et al. Caracterização física e química de frutos de três tipos de graviola (*Annona muricata* L.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, n. 2, p. 329-331, 2003.

SAMPAIO, E. V. B. et al. **Vegetação e flora da caatinga**. Recife: APNE-CNIP. 2002. 176 p.

SANTOS-ANDRADE, F. G.; MAIA, A. C. D.; SCHLINDWEIN, C. **Polinização da gravioleira (*Annona muricata* L., Annonaceae)**. 2004. Disponível em: <<http://www.seb-ecologia.org.br/viiceb/resumos/262a.pdf>>. Acessado em: 9 jan. 2013.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998. ISSN 0103-5053. Doi: 10.1590/S0103-50531998000300002

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

SERRA, T. M. **Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho(IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e 84 esterificação**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SIEBRA, C. A. et al. Potencial antiinflamatório de *Annona glabra*, Annonaceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, n. 1, p. 82-88, 2009.

SILVA, J. P. V. **Avaliação do efeito de diferentes ligantes, presentes na estrutura de complexos de estanho(IV), na reação de metanólise de óleo de soja**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, Maceió, 2012.

SILVA, S. I. **Euphorbiaceae da caatinga: distribuição de espécies e potencial oleaginoso**. 1998. 132 f. Dissertação (Mestrado em Biociências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SOARES, T. S. et al. Uso da biomassa florestal na geração de energia. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, Viçosa, MG, A. 4, n. 8, ago. 2006. ISSN 1678-3867. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/florestal1_000gapwcajw02wx5ok04xjloyxd3fpu2.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70° Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Quim. Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TAN, T. W.; NIE, K. L.; WANG, F. Production of biodiesel by immobilized *Candida* sp. lipase at high water content. **Appl. Biochem. Biotechnol**, v.128, p.109-116, 2006.

TRZECIAK, M.B. et al. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo ABRATES**, v.18, n.1,2,3 p.030-038, 2008

VIANA, O. J.; CARNEIRO, M. S. S. Plantas forrageiras xerófilas: faveleira [*Cnidosculus phyllacanthus* (M. Arg.) Pax & K. Hoffm] inerme no semi-árido cearense. **Ciência Agronômica**, v. 22, p. 17-21, 1991.

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

WEBSTER, G. L; Classification of the euphorbiaceae. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, v. 81, p. 3-32, 1994.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Convers. Manage.**, v. 45, n.5, p. 651-671, Mar. 2004.

ANEXOS

ANEXO A - RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012**RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012**

A Diretora-Geral da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, no uso de suas atribuições, Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 390, de 10 de maio de 2012; Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel; Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil; Considerando as diretrizes emanadas do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel no óleo diesel a ser comercializado; Considerando o disposto no inciso XVIII, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que estabelece que cabe à ANP especificar a qualidade do biodiesel, e Considerando a Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº 9.478/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis, definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem, comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis, Resolve:

Art. 1º Ficam estabelecidas, por meio da presente Resolução, a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

Parágrafo único. A partir de 1º de janeiro de 2010 o teor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel é de 5%, em volume.

Das Definições

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

I - Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução;

II - Óleo diesel A: combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Não deve conter biodiesel;

III - Óleo diesel B: combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Deve conter biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente;

IV - Óleo diesel BX: combustível de uso rodoviário, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural. Deve conter biodiesel em proporção definida (X%) quando autorizado o uso específico ou experimental conforme legislação vigente;

V - Produtor: pessoa jurídica ou consórcios autorizados pela ANP a exercerem a atividade de produção e comercialização de biodiesel;

VI - Distribuidor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, etanol combustível, biodiesel, óleo diesel B, óleo diesel BX e outros combustíveis automotivos;

VII - Revendedor: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de revenda varejista que consiste na comercialização de combustível automotivo em estabelecimento denominado posto revendedor;

VIII - Transportador-Revendedor-Retalhista (TRR): pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício das atividades de transporte e revenda retalhista de combustíveis, de óleos lubrificantes e graxas envasados, óleo diesel B e óleo diesel BX.

IX - Importador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de importação; X - Exportador: empresa autorizada pela ANP para o exercício da atividade de exportação;

XI - Refinaria: pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de refino de petróleo;

- XII - Adquirente: pessoa jurídica autorizada pela ANP, responsável pela aquisição e armazenamento de biodiesel, para garantir o estoque regulatório necessário a fim de assegurar o abastecimento nacional de biodiesel;
- XIII - Boletim de Análise: documento da qualidade emitido por laboratório cadastrado na ANP de acordo com a Resolução ANP nº 46, de 09 de setembro de 2011, ou outra que venha substituí-la, que contenha informação(ões) e resultado(s) do(s) ensaio(s) realizado(s), conforme Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;
- XIV - Certificado da Qualidade: documento emitido por Produtor, Adquirente e Importador que comprove o atendimento do produto comercializado à especificação da ANP. Deve conter todos os requisitos constantes do Artigo 5º, § 8º, da presente Resolução.
- XV - Volume Certificado: quantidade segregada de produto em um único tanque, caracterizada por Certificado da Qualidade;
- XVI - Firma inspetora: pessoa jurídica credenciada pela ANP, conforme legislação vigente, para a realização das atividades de adição de marcador aos PMC, de adição de corante ao etanol anidro combustível, com base em regulamentos da ANP, e de controle da qualidade dos produtos indicados pelas Portarias ANP nº 311, de 27 de dezembro de 2001, 312, de 27 de dezembro de 2001 e 315, de 27 de dezembro de 2001;
- XVII - Aditivo: produto constituído de um ou mais componentes ativos, com ou sem diluente, que agrega características benéficas ao combustível automotivo.
- XVIII - Componente ativo: constituinte do aditivo que melhora as propriedades do biodiesel.
- XIX - Diluente: constituinte que, adicionado ao componente ativo, facilita a sua solubilidade no biodiesel; XX - Terminal de carregamento: local de carregamento do produto, no país de origem;
- XXI - Controle da Qualidade: conjunto de atividades necessárias para comprovar o atendimento à especificação da ANP de um produto, dentre as quais consta a emissão de Certificado da Qualidade;
- XXII - Laboratório cadastrado: laboratório que, para realizar ensaios físico-químicos em biodiesel para emissão de Certificado da Qualidade ou de Boletim de Análise, foi cadastrado na ANP conforme Resolução ANP nº 46, de 09 de setembro de 2011, ou outra que venha a substituí-la.

Da Comercialização

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

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão realizar a mistura óleo diesel

A/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedado ao Revendedor e ao Transportador-Revendedor-

Retalhista adquirir e comercializar biodiesel diretamente de Refinaria, Produtor, Importador ou Exportador.

Art. 4º O Distribuidor e o Adquirente ficam obrigados a recusar o recebimento do produto caso constatem qualquer não-conformidade presente no Certificado da Qualidade ou após realização de análise de amostra representativa. Tal não-conformidade deverá ser comunicada ao Centro de Relações com o Consumidor da ANP, cujo telefone encontra-se disponível no sítio www.anp.gov.br, no prazo máximo de 48 (quarenta e oito) horas, considerando-se somente os dias úteis, e informando:

I - Data da ocorrência;

II - Número e data de emissão da Nota Fiscal e; III - CNPJ do emitente da Nota Fiscal.

Da Certificação do Biodiesel

Art. 5º O Produtor, o Adquirente e o Importador ficam obrigados a garantir a qualidade do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional e a emitir o Certificado da Qualidade de amostra representativa, cujos resultados deverão atender aos limites estabelecidos da especificação constante no Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.

§ 1º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 2º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório próprio do Produtor, do Adquirente ou outro(s) contratado(s) por estes, o(s) qual(is) deverá(ão) ser cadastrado(s) pela ANP conforme Resolução ANP nº 46, de 09 de setembro de 2011, ou outra que venha a substituí-la.

§ 3º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor e o Adquirente deverão emitir Certificado da Qualidade único, agrupando

todos os resultados constantes do(s) Boletim(ns) de Análise que tenham recebido do(s) laboratório(s) cadastrado(s) pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o(s) laboratório(s) responsável(is) por cada ensaio.

§ 4º Caso o produto não seja comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, a partir da data de certificação constante do Certificado da Qualidade, a característica massa específica a 20 °C deverá ser novamente analisada. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20 °C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 5º No caso da importação de biodiesel, a análise de amostra representativa e a emissão do Certificado da Qualidade deverão ser realizadas por Firma Inspetora, contratada pelo Importador, atestando que o produto atende ao Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.

I - A Firma Inspetora deverá ser cadastrada na ANP ou poderá contratar laboratório cadastrado junto à ANP para emissão do Boletim de Análise.

II - A Firma Inspetora ficará obrigada a apresentar os Boletins de Análise emitidos pelo(s) laboratório(s) contratado(s), caso seja solicitado pela ANP.

§ 6º O Certificado da Qualidade referente ao produto comercializado deverá conter:

I - os resultados das análises dos parâmetros especificados, com indicação dos métodos empregados e os respectivos limites constantes da especificação, conforme Regulamento Técnico ANP nº 4/2012, parte integrante desta Resolução;

II - o tanque de origem e a identificação do lacre da amostratestemunha, previsto no art. 6º deste regulamento; III - a data de produção do biodiesel;

IV - o material graxo e o álcool utilizado para obtenção do biodiesel;

a) Caso seja usado mais de um tipo de material graxo, devem ser informadas suas respectivas proporções; V - a identificação do aditivo utilizado na fase de produção, quando for o caso, cabendo classificar o tipo;

a) Após a aditivação, o biodiesel deverá permanecer de acordo com a sua especificação técnica.

VI - identificação própria por meio de numeração sequencial anual, inclusive no caso de cópia emitida eletronicamente;

VII - assinatura do químico responsável pela qualidade do produto na empresa, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no Conselho Regional de Química;

VIII - indicação do laboratório cadastrado na ANP responsável por cada ensaio efetuado e da identificação de cada Boletim de Análise utilizado para compor o respectivo Certificado da Qualidade, atentando ao disposto no § 11 deste artigo.

§ 7º Em qualquer situação, o Boletim de Análise deverá ser emitido por laboratório cadastrado conforme as regras estabelecidas na Resolução ANP nº 46 de 9 de setembro de 2011, ou regulamentação superveniente que venha a substituí-la.

§ 8º O Boletim de Análise deverá ser firmado pelo químico responsável pelos ensaios laboratoriais efetuados, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 9º Para documentos emitidos eletronicamente, é obrigatória a assinatura digital, efetivada mediante utilização de certificado digital válido, de propriedade do responsável pela assinatura do Certificado da Qualidade ou do Boletim de Análise.

§ 10º O Produtor, o Adquirente e a Firma Inspetora somente poderão utilizar o Boletim da Análise como Certificado da Qualidade quando o mesmo for emitido por laboratório próprio, cadastrado na ANP, e contemplar todas as características necessárias à certificação do produto.

§ 11º O Produtor, o Adquirente e o Importador deverão comunicar previamente à ANP, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio www.anp.gov.br, as seguintes informações referentes ao(s) laboratório(s) cadastrado(s), responsável(is) pelas análises utilizadas para compor o Certificado da Qualidade:

I - razão social;

II - número de cadastro do laboratório; III - endereço completo;

IV - métodos utilizados para realização das análises.

§ 12º As informações previstas no § 11 deverão ser enviadas em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio: www.anp.gov.br.

Art. 6º Deverão ser mantidas pelo Produtor, Adquirente e Importador, em local protegido de luminosidade e de aquecimento, duas amostras-testemunha de 1 (um) litro cada, representativas do Volume Certificado, devidamente identificadas com o número do Certificado da Qualidade e de seu respectivo lacre.

§ 1º Cada amostra-testemunha deverá ser armazenada em recipiente de 1 (um) litro de capacidade, com batoque e tampa plástica.

§ 2º O recipiente indicado no § 1º deste artigo deverá ser lacrado, com lacre de numeração controlada, que deixe evidências no caso de violação.

§ 3º Deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária:

I - as amostras-testemunha, pelo prazo mínimo de 1 mês, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Adquirente e Importador;

II - o Certificado da Qualidade, acompanhado dos originais dos Boletins de Análise utilizados na sua composição, quando for o caso, pelo prazo mínimo de 12 meses, a contar da data de saída do produto das instalações do Produtor, Importador e Adquirente.

§ 4º O Certificado da Qualidade deverá ser obrigatoriamente rastreável às suas respectivas amostras-testemunha e Boletins de Análise.

Art. 7º O Produtor, o Importador e o Adquirente deverão enviar mensalmente à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente à comercialização do produto, todas as informações constantes dos Certificados da Qualidade emitidos no mês de referência e respectivos Volumes Certificados, por meio de endereço eletrônico disponibilizado no sítio www.anp.gov.br.

§ 1º Os agentes citados no caput deste artigo deverão enviar os dados, em formato eletrônico, segundo orientações de preenchimento disponibilizadas no sítio da ANP www.anp.gov.br.

§ 2º Quando não houver comercialização de biodiesel em um determinado mês, o Produtor e o Adquirente deverão enviar obrigatoriamente o formulário eletrônico informando esta situação.

§ 3º No caso da importação do biodiesel, quando houver comercialização do produto, o Importador ficará obrigado a enviar o formulário eletrônico citado no § 1º deste artigo.

Dos Documentos Fiscais

Art. 8º A documentação fiscal e o Documento Auxiliar da Nota Fiscal Eletrônica (DANFE) emitidos por Produtor, Adquirente e Importador, para fins de entrega e referentes às operações de comercialização do produto, deverão indicar o número do Certificado da Qualidade e do lacre da amostra-testemunha correspondentes ao produto.

Parágrafo único. O produto, ao ser transportado, deverá ser acompanhado de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende a especificação estabelecida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte constante desta Resolução.

Das Disposições Finais

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

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

Art. 11. Fica concedido, aos Produtores, Importadores e Adquirentes de biodiesel, o prazo de até 60 dias a partir da publicação desta Resolução para atendimento ao limite da característica Teor de Água estabelecido no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender ao limite constante da Resolução ANP nº 7, de 19 de março 2008.

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

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

MAGDA MARIA DE REGINA CHAMBRIARD

ANEXO B - Padrões de qualidade do Biodiesel

Tabela 1. Padrões de qualidade do biodiesel

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | Brasil ANP 07/2008 | UE EN 14214 | EUA ASTM D6751 |
|---|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Aspecto | --- | Límpido e isento de impurezas | --- | --- |
| Massa específica * | kg/m ³ | 850-900 a 20 °C | 860-900 a 15 °C | --- |
| Viscosidade cinemática a 40 °C * | mm ² /s | 3,0-6,0 | 3,5-5,0 | 1,9-6,0 |
| Água e sedimentos, máx. * | % volume | --- | --- | 0,05 |
| Ponto de fulgor, mín. * | °C | 100 | 120 | 130 |
| Destilação; 90% vol. recuperados, máx. * | °C | --- | --- | 360 |
| Resíduo de carbono dos, máx. * | % massa | Em 100% da amostra 0,050 | 10% residual da destilação 0,3 | Em 100% da amostra 0,05 |
| Cinzas sulfatadas, máx. * | % massa | 0,020 | 0,02 | --- |
| Enxofre total, máx. * | mg/kg | 50 | 10 | 15 |
| Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. * | - | 1 | 1 | 3 |
| Número de cetanos * | - | Anotar | 51 (mín.) | 47 (mín.) |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. * | °C | 19 | Por região | --- |
| Ponto de fluidez (<i>pour point</i> - PP) * | °C | --- | Por região | --- |
| Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> - CP) * | °C | --- | --- | Registrar |
| Sódio + Potássio, máx | mg/kg | 5 | 5 | --- |
| Cálcio + Magnésio, máx | mg/kg | 5 | 5 | --- |
| Fósforo, máx | mg/kg | 10 | 10 | 10 |
| Contaminação total, máx | mg/kg | 24 | 24 | --- |
| Teor de éster, mín. | % massa | 96,5 | 96,5 | --- |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,50 | 0,5 | 0,5 |
| Glicerina livre, máx. | % massa | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Glicerina total, máx. | % massa | 0,25 | 0,25 | 0,24 |
| Monoglicerídeos | % massa | Anotar | 0,8 (máx) | --- |
| Diglicerídeos | % massa | Anotar | 0,2 (máx) | --- |
| Triglicerídeos | % massa | Anotar | 0,2 (máx) | --- |
| Metanol ou Etanol, máx. | % massa | 0,20 | 0,20 | --- |
| Índice de iodo | g I ₂ /100 g | Anotar | 120 (máx) | --- |
| Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín | h | 6 | 6 | --- |
| Água, máx | mg/kg | 500 | 500 | 500 |
| Ácido linolênico | % massa | --- | 12 max | --- |
| Metil ésteres com mais que 4 insaturações | % mass | --- | 1 max | --- |

* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Fonte: Lôbo *et al.*