

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE (*Persea americana Mill.*)  
VISANDO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUA  
CARACTERIZAÇÃO

Aluna: Gabriela Menegon Buosi

Orientador: Dra. Maria Cristina Milinsk

PALOTINA - PR

Dezembro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR PALOTINA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE (*Persea americana Mill.*)  
VISANDO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUA  
CARACTERIZAÇÃO

“Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis – UFPR/Setor Palotina, como requisito parcial para obtenção do grau de **Tecnóloga em Biocombustíveis**”.

Aluna: Gabriela Menegon Buosi

Orientador: Dra. Maria Cristina Milinsk

PALOTINA – PR

Dezembro de 2013

## TERMO DE APROVAÇÃO

GABRIELA MENEGON BUOSI

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE (*Persea americana Mill.*) VISANDO À  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SUA CARACTERIZAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso aprovado com requisito parcial para obtenção do grau de Tecnóloga em Biocombustíveis pela Universidade Federal do Paraná.

### BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Cristina Milinsk

Presidente da Banca

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leda Maria Saragiotto Colpini

---

Prof<sup>a</sup>.Ms. Juliana Dotto

“Pedras no caminho?  
Guardo todas, um dia vou construir um castelo.”

*Fernando Pessoa*

*“Aqueles que sempre estiveram ao meu lado e apoiando sempre, meus pais Amauri e Edna.”*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar a vida e estar sempre comigo.

Ao meu pai Amauri que sempre me incentivou e acreditou em mim. Ensinando a nunca desistir dos sonhos.

A minha mãe Edna, sempre um exemplo, apoiando as minhas escolhas e me ajudando sempre que preciso.

A minha irmã Amanda, por me aguentar nos momentos difíceis e me ensinar a paciência.

Ao Willian meu companheiro, amigo, por ter paciência comigo, e sempre fazendo eu me sentir melhor, mesmo nos momentos mais difíceis.

A minha orientadora, Maria Cristina Milinsk, pela confiança depositada e pelas oportunidades, meu muito obrigado.

Ao pessoal do TECPAR, por me proporcionar a oportunidade do estágio. O Laboratório Cerbio, ao Giuliano, Wellington, Daniele, Elisa, Carlo, Bill, obrigado pela ajuda, oportunidade e pela experiência que levarei para vida.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado nesses anos de Universidade, Evelyn, Mariana, Ton, Larissa. E todos não mencionados, que em algum momento me proporcionaram o aprendizado.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 1.1. OBJETIVO GERAL.....                                    | 3  |
| 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                             | 3  |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                              | 4  |
| 2.1. ABACATE .....  | 4  |
| 2.2. UTILIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE .....       | 5  |
| 2.3. CARACTERÍSTICA FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE ABACATE ..... | 6  |
| 2.4. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE .....           | 7  |
| 2.4.1. Prensagem mecânica .....                             | 7  |
| 2.4.2. Extração por solvente .....                          | 8  |
| 2.4.3. Centrifugação da polpa.....                          | 9  |
| 2.4.4. Extração enzimática.....                             | 9  |
| 2.5. MATÉRIAS-PRIMAS.....                                   | 10 |
| 2.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....      | 11 |
| 2.7. BIODIESEL.....   | 13 |
| 2.8. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL .....        | 14 |
| 2.8.1. Composição.....                                      | 16 |
| 2.8.2. Volatilidade .....                                   | 16 |
| 2.8.3. Fluidez .....  | 17 |
| 2.8.4. Combustão .....                                      | 17 |
| 2.8.5. Corrosão .....                                       | 18 |
| 2.8.6. Contaminantes.....                                   | 18 |
| 2.8.7 Estabilidade .....                                    | 19 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....                                 | 20 |
| 3.1. AMOSTRAGEM .....                                       | 20 |
| 3.2. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DO ÓLEO DE ABACATE.....             | 20 |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.1. Índice de acidez .....                | 21 |
| 3.2.2. Índice de saponificação .....         | 21 |
| 3.2.3. Matéria Insaponificável .....         | 22 |
| 3.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....              | 22 |
| 3.4. ENSAIOS .....                           | 23 |
| 3.4.1. Aspecto .....                         | 23 |
| 3.4.2. Teor de água .....                    | 23 |
| 3.4.3. Massa específica a 20 °C .....        | 24 |
| 3.4.4. Viscosidade cinética a 40 °C .....    | 24 |
| 3.4.5. Resíduo de carbono.....               | 24 |
| 3.4.6. Estabilidade à oxidação a 100 °C..... | 24 |
| 3.4.7. Teor de éster .....                   | 24 |
| 3.4.8. Índice de Iodo.....                   | 25 |
| 3.4.9. Enxofre total .....                   | 25 |
| <br>   |    |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....             | 26 |
| 4.1. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE .....       | 26 |
| 4.2. BIODIESEL.....                          | 26 |
| 4.3. ENSAIOS EFETUADOS AO BIODIESEL.....     | 27 |
| <br>   |    |
| 5. CONCLUSÃO .....                           | 30 |
| <br>   |    |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....           | 31 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1: Estrutura de um triacilglicerol (VAN GERPEN, 2005)..... | 11 |
| FIGURA 2: Etapas da transesterificação (VAN GERPEN, 2005).....    | 12 |
| FIGURA 3: Separação de fases óleo e polpa de abacate.....         | 21 |

## LISTA DE TABELA

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1: Produção de abacate no mundo .....   | 4  |
| TABELA 2: Perfil em Ácidos Graxos no óleo de abacate .....   | 6  |
| TABELA 3: Principais características físicas e químicas do óleo de abacate.....                      | 7  |
| TABELA 4: Especificação do biodiesel de acordo com ANP .....   | 14 |
| TABELA 5: Condições de extração do óleo de abacate .....   | 20 |
| TABELA 6: Características físico-químicas do óleo de abacate, comparado com dados da literatura..... | 26 |

## RESUMO

Em busca por energias limpas, vem sendo pesquisado em todo mundo uma alternativa mais viável, como o biodiesel. O biodiesel pode ser produzido a partir de triacilgliceróis encontrados na natureza, como óleos e gorduras. O abacate contém em média 35% de óleo, sendo um fornecedor de matéria-prima para a produção de biodiesel. O presente trabalho visa a extração do óleo do abacate através da polpa, por meio de calor, através do banho maria, onde o óleo extraído foi utilizado para produção do biodiesel. Devido ao teor de ácidos graxos livres do óleo extraído (65 mg KOH/g), a conversão em biodiesel se torna mais complexa, a esterificação se faz necessário não apenas para aumentar o rendimento de éster mas como uma etapa primária de neutralização, a fim de remover ou transformar resíduos de ácidos graxos livres, ocorrendo em seguida a transesterificação alcalina. A transesterificação, embora seja uma reação química simples, pode ser otimizada, em função das condições experimentais como razão molar entre triacilgliceróis e álcool, concentração de catalisador e temperatura da reação. A avaliação da qualidade do biodiesel segue a Resolução Nº 14 estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que estabelece alguns ensaios para melhor controle. O biodiesel produzido apresentou algumas características em não conformidade com a Resolução citada, como índice de acidez elevado, teor de éster igual a 94 % em massa e estabilidade à oxidação a 1,5 h. O presente trabalho permite visualizar os pontos críticos da extração do óleo assim como a produção do biodiesel.

## 1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, uma fonte limitada, finita e não renovável. A cada ano que passa, aumenta o consumo de combustíveis derivados do petróleo e, conseqüentemente, o aumento da poluição atmosférica e da ocorrência de chuvas ácidas (FERRARI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O ciclo de produção dos combustíveis renováveis absorve o gás carbônico, que se renova e tem sido objeto de estudos e investimentos em todo o mundo. Paralelamente, as restrições ambientais impostas aos produtores de combustíveis fósseis têm sido cada vez mais intensas através de legislação e regulamentos mais exigentes e de acordos internacionais, como o Protocolo de Kyoto (CRUZ *et al.*, 2007).

As fontes de energia sustentáveis e renováveis tornaram-se mais atraentes devido aos benefícios ambientais. Neste contexto, merece destaque o biodiesel, denominado como ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Em virtude de sua biodegradabilidade e baixa emissão de poluentes quando comparado ao diesel de petróleo, esse combustível apresenta-se como uma adequada fonte de energia (LEUNG e MONZ, 2006). Em relação aos fatores socioeconômicos, o biodiesel surge como outra fonte de renda ao setor agrícola, sendo instituído na matriz energética brasileira em janeiro de 2005 mediante Lei Nº 11.097. Esta Lei regulamenta a utilização comercial do biocombustível, além de prever as misturas existentes entre diesel e biodiesel (ANP, 2005).

Estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a qualidade do biodiesel, em função de cada oleaginosa, buscando assim aprimorar as propriedades físico-químicas e solucionar os problemas existentes na área do controle da qualidade, armazenamento e outros (FILHO, 2010).

Todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel as seguintes espécies de óleos vegetais: grãos de amendoim, polpa do dendê, semente de girassol, semente de mamona, semente de maracujá, polpa de abacate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (GÓES, 2006).

Os frutos do abacate são utilizados para a extração de óleo, quando estão maduros, ou seja, com consistência mole. Apresentam teores mais elevados de óleo, facilitam a separação da casca e do caroço e ainda facilitam o processamento para obtenção de óleo (TANGO e TURATTI, 1992).

Lucchesi e colaboradores citam que o teor de óleo na polpa de abacate pode ser menor que 2% durante os dois primeiros meses de permanência do fruto na árvore, depois aumenta lentamente, para na fase final, aumentar com rapidez, podendo chegar a 35% da polpa.

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Neste trabalho objetivou-se extrair o óleo do abacate de forma simples, visando à produção do biodiesel a partir desse óleo. Após a produção do biodiesel do óleo do abacate, foram realizados ensaios para o controle de qualidade do material produzido.

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o óleo de abacate pela forma de calor;
- Fazer caracterização físico-química do óleo de abacate;
- Produzir biodiesel a partir do óleo extraído;
- Realizar ensaios de qualidade no biodiesel produzido.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ABACATE

O abacate (*Persea americana Mill.*) pertence à família Lauraceae e é colocado em um dos três grupos para fins da horticultura: *americana* (Oeste indiano), *guatemalensis* (Guatemalteco) e *drymiifolia* (mexicano) (SIPPEL, 2001).

O abacate destaca-se por ser um dos alimentos mais completos, cujo teor de proteína na polpa, varia de 1 a 2%, o teor de óleo de 5 a 35% e o teor de açúcar de 3 a 8%. Além disso, contém diversos sais minerais e vitaminas, sendo consumido por vários países nas principais refeições do dia (KOOLER, 1992).

Há um grande número de variedades de abacate encontrado nas diversas regiões do território nacional e internacional, cujos frutos apresentam composição química muito variável (SOARES *et al.*, 2004). A Tabela 1 apresenta a produção de abacate no mundo.

**TABELA 1:** Produção de abacate no mundo.

| Países          | 2004      | 2005      | 2006      | 2007      |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Produção (ton.) | 3.177.285 | 3.352.191 | 3.283.621 | 3.363.124 |
| México          | 987.000   | 1.021.515 | 1.134.250 | 1.140.000 |
| Indonésia       | 221.774   | 227.577   | 239.463   | 250.000   |
| Estados Unidos  | 162.749   | 283.405   | 247.000   | 250.000   |
| Colômbia        | 173.783   | 185.8111  | 185.000   | 200.000   |
| Chile           | 160.000   | 183.000   | 165.000   | 167.000   |
| Brasil          | 170.534   | 169.335   | 164.441   | 165.000   |
| Peru            | 108.460   | 103.417   | 113.247   | 120.000   |
| R.Dominicana    | 218.790   | 113.621   | 113.500   | 115.000   |
| China           | 84.000    | 85.000    | 90.000    | 85.000    |
| Espanha         | 76.297    | 74.994    | 82.000    | 85.000    |
| Outros          | 813.899   | 904.516   | 749.720   | 775.124   |

Fonte: AGRIANUAL, 2009.

De acordo com Canto (1985), a produção agrícola do abacate apresenta algumas vantagens quando comparada com a produção das oleaginosas mais comumente empregadas na produção de óleos comestíveis. Dentre elas, citam-se:

maior produção de óleo por unidade de área plantada; aproveitamento de terrenos que por sua topografia mais acidentada não precisam de mecanização; perenidade da planta; versatilidade agrícola, podendo ser produzido praticamente em todas as regiões do país.

As qualidades sensoriais, o valor nutritivo e a riqueza em vitaminas do abacate justificam plenamente a expansão do seu consumo. Comparando-se a composição média da polpa do abacate com aquela de outras frutas, constata-se que o abacate apresenta um extrato seco elevado, rivalizando-se ao da oliva em riqueza em óleo. O teor de proteínas de 1,14% permite classificá-lo entre as mais ricas, sendo o abacate, antes de tudo, uma fruta lipídica, o que lhe permite ter um valor calórico duas vezes maior que a banana, fruta considerada com um valor energético alto. O teor de cinzas, um pouco superior a 1%, representa cerca do dobro das frutas de grande consumo, como a uva, maçã e o pêssego (TEIXEIRA, 1992).

Os frutos do abacate devem ser colhidos no estágio de máximo desenvolvimento, porém, ainda com consistência dura, sendo na sequência levados para estocagem por um curto período até amadurecerem em uma câmara de maturação, seguindo então para o setor de extração de óleo. A câmara de maturação torna-se importante para obter diariamente uma quantidade certa para o processamento, porque a maturação dos frutos estocados se realiza de modo bastante irregular e haveria necessidade de colheita diária dos frutos maduros (TANGO e TURATTI, 1992).

## 2.2. UTILIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE

O óleo de abacate bruto ou semi-refinado pode ser utilizado nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos e o óleo refinado na indústria de cosméticos e na alimentação humana, como óleo para salada e para cozinha (TANGO e TURATTI, 1992).

De acordo com Arima e colaboradores, o rendimento de óleo de abacate obtido por hectare pode ser de 5,5 vezes maior que o da soja e 4 vezes maior que o do amendoim. Os custos operacionais de produção de abacate estão em uma posição intermediária entre os da soja e os do amendoim e algumas variedades de abacate apresentam teor relativamente alto de matéria graxa.

A composição dos ácidos graxos do óleo de abacate assemelha-se à composição do óleo de oliva. Entretanto, para o consumo, se faz necessária uma refinação prévia. Trata-se de um óleo que possui uma quantidade apreciável das vitaminas lipossolúveis A, D e E e que apresenta um coeficiente de digestibilidade de 93,8% (TANGO e TURATTI, 1992).

Os principais ácidos graxos componentes dos triacilgliceróis são os ácidos oléico, palmítico, linoléico, palmitoléico e linolênico, e uma das principais características do óleo de abacate é que este apresenta uma quantidade relativamente elevada de ácido palmitoléico, o qual, não se encontra ou apenas em pequenas quantidades (TANGO, TURATTI, 1992).

O perfil em ácidos graxos geralmente encontrados no óleo de abacate estão apresentadas na Tabela 2.

**TABELA 2:** Perfil em Ácidos Graxos no óleo de abacate.

| <b>Ácidos Graxos</b> | <b>Quantidade (%)</b> |
|----------------------|-----------------------|
| Ácido caprílico      | Traços                |
| Ácido cáprico        | Traços                |
| Ácido láurico        | Traços                |
| Ácido mirístico      | Traços                |
| Ácido palmítico      | 15,0-30,0             |
| Ácido palmitoléico   | 5,0- 12,0             |
| Ácido esteárico      | 0,3- 1,5              |
| Ácido oleico         | 36,0- 72,0            |
| Ácido linoleico      | 6,0-1 8,0             |
| Ácido linolênico     | 0,2-2,7               |

Fonte: TANGO e TURATTI, 1992.

A proporção dos diferentes ácidos graxos no óleo de abacate de uma mesma variedade pode ser influenciada pelo grau de maturação do fruto, pela localização da cultura e pelo clima dos diferentes campos agrícolas (TANGO e TURATTI, 1992).

### 2.3. CARACTERÍSTICA FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE ABACATE

A qualidade de um óleo vegetal é ditada por uma série de parâmetros físicos e químicos e depende tanto da espécie que lhe deu origem, como das condições climáticas e de cultivo (SHAHIDI, 2005).

As principais características físico-químicas do óleo de abacate estão apresentadas na Tabela 3.

**TABELA 3:** Principais características físicas e químicas do óleo de abacate.

| <b>Características físico-químicas</b> | <b>Referência</b> |
|--|-------------------|
| Matéria insaponificável (%)            | 1,0 – 6,0         |
| Índice de iodo (g/100g)                | 75,0-100,0        |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)     | 175,0-190,0       |
| Peso específico (25 °C) (g)            | 0,9030-0,9230     |

Fonte: TANGO e TURATTI,1992.

## 2.4. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE

Existem vários processos para a produção de óleo de abacate, os quais envolvem a extração a partir da fruta utilizando solventes, prensagem mecânica, a centrifugação e de extração enzimática (BIZIMA *et al.*, 1993).

A fruta dura e madura é utilizada para extração por solvente e extração mecânica, enquanto a fruta macia sem sementes tende a ser usada para a separação do óleo por centrifugação (WERMAN e NEEMAN,1987).

### 2.4.1. Prensagem mecânica

Em geral, a extração mecânica de óleos vegetais inclui dois métodos: expulsão hidráulica e parafuso pressionado. A prensagem mecânica geralmente é utilizada para materiais com teor de óleo superior a 20 %, enquanto a extração com solvente recomenda-se para produtos como soja ou bolos de prensagem que tenham um teor de óleo inferior a 20% (CARR, 1997).

As prensas de rosca são utilizadas em áreas tecnológicas mais elevadas em todo o mundo, para expulsão de óleo do amendoim, semente de algodão e linho, entre outros (CARR, 1997). Para o óleo de abacate também pode ser utilizado à prensa de parafuso. Devido ao elevado teor de água, prensagem da polpa crua causa problemas, assim normalmente seca-se o fruto antes de ser prensado (SOUTHWELL, HARRIS e SWETMAN, 1990).

Em princípio, a prensa de parafuso, possui um parafuso sem-fim contínuo projetado para submeter o fruto à pressão gradualmente crescente. Utilizam as

células de petróleo interrompidas ou distorcidas como capilares, que são reduzidos à medida que a pressão é aplicada e o óleo é expelido (WARD, 1976).

A prensagem hidráulica usa o princípio de aumentar a pressão sobre o material na medida em que progride. O óleo é extraído desta maneira é tradicionalmente chamado de prensagem à frio (CARR, 1997). A prensagem hidráulica tem sido bem documentada e implementada para a extração do óleo de abacate por vários anos (LOVE, 1944). A recuperação de óleo de abacate de prensagem mecânica varia entre 79,4-90,3% (SOUTHWELL, HARRIS e SWETMAN, 1990).

#### 2.4.2. Extração por solvente

Juntamente com a extração mecânica usando a força centrífuga, a extração de solvente foi provavelmente, até recentemente, o método mais comum de extração de óleo de abacate (SOUTHWELL, SWETMAN e HARRIS, 1990). O hexano tornou-se o solvente de escolha para extração por solvente devido à elevada estabilidade, a baixa perda por evaporação, a baixa corrosividade, pouco resíduo gorduroso e melhor odor e sabor dos produtos extraídos (JOHNSON, 1997).

A extração por solvente tem vários inconvenientes, incluindo o custo de capital e equipamentos de altas despesas operacionais, o perigo permanente de incêndio e/ou explosão, bem como os solventes residuais associados ao óleo e à farinha (OWUSU-ANSAH, 1997; PETROVIC *et al.*, 2004).

O requisito primário para a extração com solvente para óleos ocorre à ruptura do material para tornar a parede celular mais poroso. De acordo com Diosady e colaboradores, para terminar a ruptura da parede da célula necessita-se de uma rápida extração do solvente. Em um estudo realizado por Ortiz e colaboradores, a forma das células de abacate se tornou irregular e áspera após a extração com hexano. Segundos autores, a extração com hexano de um abacate produziu aproximadamente 30% de óleo a polpa de abacate. Um rendimento de óleo de abacate de 30-35% (base seca), a partir da variedade venezuelana foi obtido utilizando éter de petróleo para um tempo de extração de quatro horas (LEWIS, MORRIS e O'BRIEN, 1978).

### 2.4.3. Centrifugação da polpa

O abacate pode ser colocado em um moinho de martelo e a pasta bombeada para um mixer, onde é aquecida e batida ou misturada, até que o óleo comece a se separar (BENEDITO *et al.*, 2004). A pasta é bombeada para uma centrífuga, onde os sólidos são separados dos líquidos. Em alguns casos, a água é adicionada a este processo também referido como o "processo de extração aquosa" (RENALLI e MARTINELLI, 1995).

Ao final do processo separa-se o óleo da água por centrifugação. O rendimento obtido com este método geralmente é elevado e requer trabalho limitado e contínuo e automático (RANALLI e MARTINELLI, 1995).

As unidades de processamento do óleo de oliva de centrífugas modernas foram modificadas para se adequar aos parâmetros do abacate (EYRES *et al.*, 2001). A adaptação de certos parâmetros e a adição de produtos químicos foram introduzidos para aperfeiçoar a extração do óleo a partir do fruto de abacate. Os efeitos da taxa de centrifugação, de pH e de cloreto de sódio no rendimento de extração foram amplamente estudados por Werman e Neeman (1987). A adição de sais inorgânicos como o carbonato de cálcio e o sulfato de cálcio também foram testados para aumentar o rendimento de óleo (BIZIMA *et al.*, 1993).

### 2.4.4. Extração enzimática

As enzimas geralmente têm sido utilizadas para a extração de petróleo no que diz respeito ao aumento da produtividade e redução de produtos. Estudos revelam a eficiência para ruptura das paredes celulares, mesmo em nível molecular (FULLBROOK, 1983), e pode ser sinergicamente utilizado com outros solventes ou meios físicos para extrair óleos e gorduras a partir de material vegetal (OWUSU-ANSAH, 1997).

Algumas ações enzimáticas amplamente usadas na extração de óleos vegetais incluem atividade protease, celulase, poligalacturonase e amilase (OWUSU-ANSAH, 1997). As enzimas utilizadas para a extração de óleo de abacate incluem  $\alpha$ -amilase e uma mistura de protease e celulase (BUENSROSTRO e LÓPEZ-MUNGUÍA, 1986). Enzimas auxiliando extrações aquosas têm sido realizadas, incluindo coco

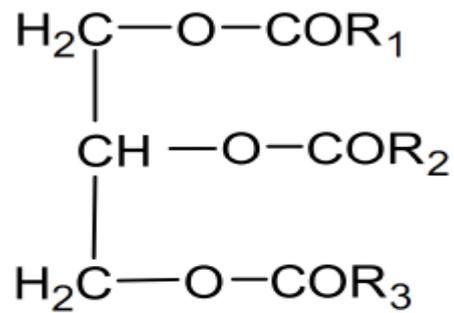
(MCGLORE, CANALES e CARTER, 1986), as sementes de melão e abacate (FULLBROOK, 1983).

## 2.5. MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas para a produção do biodiesel são os lipídios e alcoóis de cadeia curta. A matéria-prima utilizada na produção do biodiesel influencia as variáveis de processo, os rendimentos e a qualidade do biodiesel obtido (LOTERO *et al.*, 2005). De fato, todo óleo vegetal pode ser usado para a produção de éster, mas nem todo óleo vegetal é propício para a produção de biodiesel. A viabilidade de uma matéria-prima depende de aspectos técnicos, econômico, e sócio ambientais (RAMOS *et al.*, 2003).

Os óleos e gorduras contêm em sua composição quantidades variáveis de fosfolipídios, tocoferóis, esteróis, carotenóides e outros compostos não saponificáveis. Estes compostos, geralmente tendem a ser eliminados no processo de refino. Os tocoferóis são considerado antioxidantes naturais. Entre as etapas de refino do óleo vegetal encontra-se a degomagem. A degomagem consiste na remoção dos fosfolipídios. Matérias-primas não degomadas consomem álcalis e depositam gomas nos reservatório de armazenagem e nos motores. Os fosfolipídios extraídos na etapa de degomagem podem ser usados como emulsificantes de alimentos (SCRIMGEOUR, 2005).

Quimicamente, os óleos e gorduras são constituídos principalmente de moléculas de triacilgliceróis, as quais são formadas por três ácidos graxos de cadeias longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, na orientação e posição das ligações duplas (MORETTO, 1998). Os triacilgliceróis podem ser representados pela Figura 1.

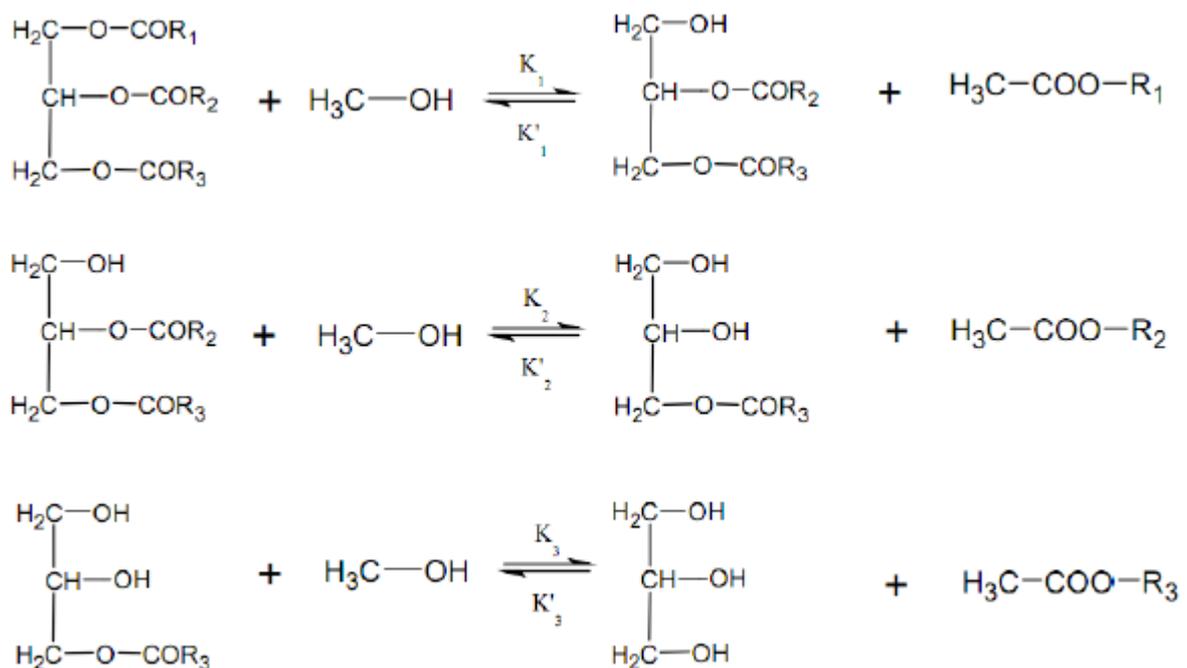


**FIGURA 1:** Estrutura de um triacilglicerol (VAN GERPEN, 2005).

## 2.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO

O biodiesel pode ser obtido através de uma reação química chamada de transesterificação, que de um modo geral é a reação de um triacilglicerol com um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador, com isso produzindo um novo éster e subprodutos. A reação completa de transesterificação dos óleos e gorduras é composta por sequências de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e diglicerídeos são os intermediários (DANTAS, 2006).

As etapas da transesterificação podem ser conferidas na Figura 2.



**FIGURA 2:** Etapas da transesterificação (VAN GERPEN, 2005).

A relação entre a esterificação e a transesterificação da reação química consiste na conversão de um éster em outro éster (RABELO, 2001), na qual o éster inicial, normalmente um triacilglicerol, sofre uma substituição de sua glicerina por três moléculas de um monoálcool de cadeia curta, surgindo assim um novo éster (ARAÚJO, 2005). Em termos de combustível, a finalidade do processo de transesterificação visa diminuir a viscosidade do óleo, sendo uma maneira mais econômica para transformar as cadeias ramificadas da estrutura do óleo em moléculas menores, o que diminui sua viscosidade e faz sua estrutura assemelhar com a do diesel, possuindo então condições necessárias para a sua combustão em motor movido a diesel (DEMIRBAS, 2008).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, este último promove um rendimento maior que o catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores básicos mais eficientes para esse propósito são o hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) (FERRARI *et al.*, 2005). Sendo o NaOH o mais utilizado por possuir um menor custo. Para aumentar o rendimento e permitir a formação de uma fase separada de glicerol, adiciona-se excesso de agente transesterificante (álcool primário de cadeia curta) de acordo com Costa Neto e colaboradores a reação de síntese geralmente empregada em nível industrial utiliza uma razão molar de óleo: álcool de 1:6 ou superior, devido ao caráter reversível da reação. Também, para que resulte em uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres. Os estudos de Knothe e colaboradores, mostram que o conteúdo de ácidos graxos livres do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%, porém até 5% a reação poderá ser realizada com catalisadores alcalinos, mas uma quantidade adicional de catalisador deverá ser adicionada para compensar a perda para a reação de saponificação (FERRARI *et al.*; 2005; GERIS, 2007).

A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Châtelier. Assim, o processo da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização

de todas as variáveis, como temperatura, concentração do catalisador, seu caráter ácido e a quantidades dos reagentes.

Sendo a reação de esterificação um processo reversível, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque do nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster (VIEIRA, 2011).

A reação de esterificação, geralmente é de primeira ordem e vários fatores podem afetar sua velocidade, tais como temperatura reacional, pureza dos reagentes (ausência de água), razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Os catalisadores homogêneos, usualmente os ácidos minerais fortes, apresentam excelentes rendimentos reacionais, porém são associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos. Já os catalisadores heterogêneos apresentam menores rendimentos, devido a problemas de transferências de fases dos reagentes. Desta forma, o desafio tecnológico do processo de obtenção de biodiesel que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não apresentem corrosividade dos equipamentos (VIENA, 2011).

## 2.7. BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, obtido por diferentes processos tais como, o craqueamento e a transesterificação (BRITO, 2008). As matérias-primas mais utilizadas são gorduras animais e óleos vegetais. No Brasil, encontramos diversas espécies de vegetais que podem fornecer óleos para gerar este combustível como: mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (RAMOS, 2000). O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel em motores ciclodiesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas ou automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, de calor). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções, sendo a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo chamado de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. Segundo a

Resolução N° 14, DOU 18.5.2012, a definição do biodiesel é dada como um “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” (ANP, 2012).

Uma das vantagens do biodiesel do ponto de vista ambiental. É que, quando utilizado na sua forma pura em relação aos combustíveis de origem fóssil, apresenta redução da emissão de particulados (26,8%), monóxido de carbono (27%), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (14,4%), óxidos de nitrogênio (4,6%) e enxofre (20%) na atmosfera. Além disso, estudos da NSDB (National Soydiesel Development Board) indicam que uma proporção de 20% de biodiesel no diesel acarreta uma redução de 12% nas emissões de CO, 12% de material particulado e 20% de hidrocarbonetos (GHESTI, 2006; RABELO, 2001).

## 2.8. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

Para garantir o controle de qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contratantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (CRUZ, 2009).

A Tabela 4 apresenta os parâmetros estabelecidos pela ANP para especificação do biodiesel.

**TABELA 4:** Especificação do biodiesel de acordo com ANP.

| Características                | Unidade            | Limite    | Método        |              |                              |
|--------------------------------|--------------------|-----------|---------------|--------------|------------------------------|
|                                |                    |           | ABNT NBR      | ASTM D       | EN/ISSO                      |
| Aspecto                        | -                  | LII (1)   | -             | -            | -                            |
| Massa específica a 20 °C       | Kg/m <sup>3</sup>  | 850-900   | 7148<br>14065 | 1298<br>4052 | EN ISO 3675<br>EN ISO 12185  |
| Viscosidade Cinemática a 40 °C | mm <sup>2</sup> /s | 3,0 a 6,0 | 10441         | 445          | EN ISO 3104                  |
| Teor de água, máx.             | mg/kg              | (2)       | -             | 6304         | EN ISO 12937                 |
| Contaminação Total, máx.       | mg/kg              | 24        | -             | -            | EN ISO 12662<br>NBR 15995    |
| Ponto de fulgor, mín.          | °C                 | 100,0     | 14598         | 93           | EN ISO 3679                  |
| Teor éster, mín.               | % massa            | 96,5      | 15764         | -            | EN 14103                     |
| Resíduo de carbono, máx. (4)   | % massa            | 0,050     | 15586         | 4530         | -                            |
| Cinzas sulfatadas, máx.        | % massa            | 0,020     | 6294          | 874          | EN ISO 3987                  |
| Enxofre total, máx.            | mg/kg              | 10        | 15867         | 5453         | EN ISO 20846 EN<br>ISO 20884 |
| Sódio + Potássio, máx.         | mg/kg              | 5         | 15554         | 15555        | -<br>EN ISO 14108            |

|   |          |        | 15553 15556                 |                 | EN ISO 14109             |
|---|----------|--------|-----------------------------|-----------------|--------------------------|
|   |          |        |                             |                 | EN ISO 14538             |
| Cálcio + Magnésio, máx.                     | mg/kg    | 5      | 15553 15556                 | -               | EN 14538                 |
| Fósforo, máx.                               | mg/kg    | 10     | 15553                       | 4951            | EN 14107                 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.    | -        | 1      | 14359                       | 130             | EN ISO 2160              |
| Número de Cetano (5)                        | -        | Anotar | -                           | 613<br>6890 (6) | EN ISO 5165              |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C       | (7)    | 14747                       | 6371            | EN 116                   |
| Índice de acidez, máx.                      | mg KOH/g | 0,50   | 14448                       | 664             | EN 14104 (8)             |
|   |          |        | -                           | -               |                          |
| Glicerina livre, máx.                       | % massa  | 0,02   | 15341 (8)<br>15771          | 6584(8)<br>-    | EN 14105 (8)<br>EN 14106 |
|   |          |        | -                           | -               |                          |
| Glicerina total, máx. (9)                   | % massa  | 0,25   | 15344<br>15908              | 6584 (8)<br>-   | EN 14105 (8)             |
| Monoacilglicerol, máx.                      | % massa  | 0,80   | 15342 (8)<br>15344<br>15908 | 6584 (8)        | EN 14105 (8)             |
| Diacilglicerol, máx.                        | % massa  | 0,20   | 15342 (8)<br>15344<br>15908 | 6584 (8)        | EN 14105                 |
| Triacilglicerol, máx.                       | % massa  | 0,20   | 15342 (8)<br>15344<br>15908 | 6584 (8)        | EN 14105                 |
| Metanol e/ou Etanol, Max.                   | % massa  | 0,20   | 15343                       | -               | EN 14110 (8)             |
| Índice de Iodo                              | g/100g   | Anotar | -                           | -               | EN 14111 (8)             |
| Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín. (10) | H        | 6      | -                           | -               | EN 14112<br>EN 15751 (8) |

Fonte: ANP, 2012.

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 ° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.
- (6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

- (7) . Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19 °C.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.
- (9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.
- (10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações a respeito da matéria- prima, no processo de fabricação e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da sua qualidade. Parte dos métodos de análises físico-químicas do diesel são métodos clássicos bem estabelecidos. Pesquisas têm sido continuamente realizadas, na busca de métodos analíticos confiáveis (CRUZ, 2009).

Segue uma descrição de diversos itens referentes às especificações do biodiesel B100, agrupados segundo especificações relacionadas à composição, volatilidade, fluidez, combustão, corrosão, contaminantes e estabilidade, de forma a enfatizar a importância destas determinações.

### 2.8.1. Composição

Teor de ésteres: tem por função especificar a quantidade mínima de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel. Quanto maior o teor de ésteres maior a pureza do biodiesel, garantindo que houve um rendimento satisfatório da reação de transesterificação, indicando também menor presença de contaminantes no produto. Éster metílico de ácido linolênico, a quantidade desses ésteres é controlada na norma EN 14214 devido a maior propensão à oxidação desse éster, por possuir em sua estrutura três insaturações. Ésteres metílicos de ácidos graxos com quantidade de duplas ligações maior ou igual a quatro, esta especificação serve para restringir o uso de óleos facilmente oxidáveis para uso como matéria-prima para produção de biodiesel.

Índice de iodo mede a quantidade total de insaturações dos ésteres no biodiesel, quanto maior a quantidade de insaturações, maior a tendência de degradação do biodiesel. Dessa forma, essa especificação pode ser utilizada como forma de restringir o uso de determinadas matérias-primas para a produção do biodiesel. Entretanto, o índice de iodo não fornece uma boa indicação da qualidade da matéria-prima para produção de biodiesel, devido ao grande número de composições de ácidos graxos que acabam fornecendo o mesmo valor para este índice. Esta suscetibilidade parece ser bem descrita pelo número de posições alílicas e bis-alílicas (CRUZ, 2007).

### 2.8.2. Volatilidade

Ponto de fulgor este teste pode avaliar o teor de álcool residual presente no B100. Valores típicos para o ponto de fulgor de ésteres metílicos puros estão acima de 200°C, classificando-os, assim, como não-inflamáveis. Porém, durante o processo de produção e purificação do biodiesel, nem todo álcool consegue ser removido, tornando esse combustível inflamável e perigoso quando de sua utilização e armazenamento, caso o ponto de fulgor esteja abaixo do valor especificado. Destilação a vácuo e ponto final de ebulição cobre a determinação, a pressões reduzidas, da faixa de pontos de ebulição dos produtos de petróleo que podem ser parcial ou totalmente vaporizados, a uma temperatura máxima de 400°C. Esse teste é usado para assegurar que o biodiesel não tenha sido contaminado com produtos de alto ponto de ebulição final, como óleo de motor. Pode também ser usado para identificar na etapa de produção, compostos de alta massa molar provenientes de processos de degradação térmica ou de polimerização da matéria-prima. A finalidade da massa específica é verificar a presença de impurezas no biodiesel. A massa específica relaciona a massa por unidade de volume de combustível existente (CRUZ, 2007).

### 2.8.3. Fluidéz

Viscosidade cinemática a 40°C é a medida de resistência ao fluxo de um fluido sobre a ação da gravidade, sendo definida como o quociente entre a viscosidade dinâmica do fluido pela sua massa específica. A viscosidade influencia na etapa de nebulização do combustível nos bicos injetores do motor e a sua lubrificação. Pode ser responsável também por perda de potência do motor, devido a fugas de combustível ocasionada por uma baixa viscosidade. Ponto de névoa é a temperatura em que aparece o primeiro cristal no líquido quando o mesmo é resfriado sob condições previstas no ensaio, sendo considerado um fator crítico para o desempenho em clima frio para todos os combustíveis para motores diesel. Também pode ser correlacionado com a composição dos ésteres encontrados no biodiesel, com precisão de 5% (VAN GERPEN *et al.*, 2005). Os ésteres metílicos saturados são os primeiros a se cristalizar, de forma que os ésteres metílicos do ácido esteárico e do ácido palmítico, que não apresentam insaturações, são os compostos primordiais para a determinação do ponto de névoa. Ponto de fluidez: é a temperatura em que o produto não mais escoar por gravidade. O biodiesel deve escoar perfeitamente a baixas temperaturas (ambientes frios), sem se cristalizar nas tubulações, fato este que é controlado pelo ponto de fluidez. Ponto de entupimento é a temperatura em que cristais formados são suficientes para provocar determinada perda de carga em um filtro padrão. O ponto de entupimento, juntamente com o ponto de névoa, fornece indicação da temperatura em que se inicia a cristalização do produto, ocasião esta que pode gerar entupimento de filtros, dificuldade de escoamento, problemas para partida do veículo a baixas temperaturas e depósitos no tanque (CRUZ, 2009).

### 2.8.4. Combustão

Número de cetano tem por objetivo avaliar o desempenho de ignição de um combustível quando comparado a combustíveis padrões em um teste em motor padronizado. O número de cetano por ser obtido por correlação com a composição de ésteres do biodiesel, com precisão de cerca de 10% do valor obtido pelo ensaio (VAN GERPEN *et al.*, 2005). Cinzas sulfatadas são os resíduos obtidos após a carbonização do combustível, sendo este resíduo posteriormente tratado com ácido sulfúrico e aquecido até não obter-se mais variação de massa. Para o biodiesel, esse teste representa uma indicação importante da presença de metais residuais provenientes do processo de produção via transesterificação catalítica. Resíduo de carbono significa o resíduo obtido após decomposição térmica da amostra, sendo importante devido à possibilidade do resíduo de carbono formado após a combustão (formação de depósitos) entupir os injetores do sistema de combustão. A presença excessiva de glicerina e glicerídeos é o que leva a um excesso de resíduo de carbono quando se utiliza o biodiesel (CRUZ, 2009).

#### 2.8.5. Corrosão

Corrosividade ao cobre mede o nível de corrosão que ocorre em uma lâmina de cobre exposta à amostra sob condições de temperatura e de duração medidas por padrões seriados. Quanto maior a graduação obtida no teste, compreendendo valores inteiros entre 1 e 5, maior será a corrosividade. Este teste tem por finalidade monitorar a presença de ácidos no combustível. Para o biodiesel, essa especificação pode não ser atingida devido à presença excessiva de ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos livres pode ser avaliada pela especificação do índice de acidez. Índice de acidez fornece indicação direta da presença de ácidos graxos livres e produtos de oxidação no biodiesel. Os ácidos graxos livres são responsáveis pela formação de corrosão e podem dar indicação da presença de água no combustível. O índice de acidez pode aumentar com o tempo devido à degradação do biodiesel quando em contato com o ar ou a água (CRUZ, 2007).

#### 2.8.6. Contaminantes

Glicerina livre quantifica a glicerina presente no biodiesel e que não está associada a outras substâncias. A glicerina livre resulta da separação incompleta do éster e do glicerol obtidos pela reação de transesterificação. Glicerina total é a soma da glicerina livre com a glicerina associada. A glicerina pode se encontrar associada à porção das moléculas de mono, di e triglicerídeos. Teores elevados de glicerina total são indicadores de reação incompleta de transesterificação e pode causar formação de depósitos. Teor de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos fornecem indicação da extensão da reação de transesterificação para produção do biodiesel. A presença desses compostos no biodiesel pode ocasionar a formação de depósitos e trazer problemas correlacionados ao poder emulsificante desses gliceróis, o que poderia dificultar a separação de água emulsionada no biodiesel nos tanques de armazenamento do produto (CRUZ, 2009).

Metanol ou etanol está relacionado à eficiência do processo de separação após a produção do biodiesel, tendo como consequência a diminuição do ponto de fulgor do biodiesel. A presença de álcool (metanol ou etanol) no biodiesel também pode favorecer a solubilização de água, potencializando assim a reação de hidrólise dos ésteres a ácidos graxos livres. Cálcio e magnésio são responsáveis pela formação de sabão no biodiesel. Podem ser originados de ácidos graxos de origem animal devido ao contato desses ácidos com compostos não-lipídicos (KNOTHE *et al.*, 2006). Sódio e potássio estão relacionados ao processo de produção do biodiesel via transesterificação catalítica, e sua presença pode ocasionar a formação de sabão e de depósitos e ocasionar erosão nos bicos injetores. Fósforo engloba a determinação quantitativa de bário, cálcio, cobre, magnésio, fósforo, enxofre e zinco presentes em óleos de lubrificação e aditivos empregados no sistema de combustão. Para o biodiesel, a presença de fósforo pode ser oriunda do processo de refino incompleto dos fosfolipídios (gomas) originados dos óleos vegetais usados como matéria-prima. Fósforo pode ocasionar envenenamento dos catalisadores empregados no sistema de conversão catalítica de controle de emissões dos veículos (VAN GERPEN *et al.*, 2005).

Água e sedimentos nesse teste realizam-se a determinação do volume de água livre e sedimentos em combustíveis destilados. A presença de água no biodiesel é extremamente indesejável, porque ela pode reagir com os ésteres, convertendo-os em ácidos graxos livres e possibilitar o crescimento de microorganismos nos tanques de armazenamento. As matérias-primas normalmente utilizadas para a produção de biodiesel apresentam baixo teor de compostos sulfurados, porém, a finalidade deste ensaio de enxofre é de indicar possíveis contaminações com material protéico, bem como arraste de catalisador ou de substâncias utilizadas para a neutralização durante o processo de produção. Contaminação total tem por objetivo a determinação de contaminação associada a materiais insolúveis no biodiesel. A contaminação no biodiesel pode ser originada por substâncias químicas, pesticidas, detritos, água e ácidos graxos livres de alta massa molar encontrados nas suas matérias-primas (KNOTHE, 2006).

### 2.8.7 Estabilidade

Estabilidade oxidativa estima a tendência do combustível em resistir à estocagem, sem degradação, avaliada pela mudança de cor, formação de gomas, sólidos particulados e peróxidos orgânicos. A instabilidade do biodiesel pode provocar entupimento de filtro, depósitos nas bombas, obstrução e depósitos nos furos dos bicos, borra no tanque de armazenamento e má dirigibilidade, além de provocar aumento das emissões de hidrocarbonetos e fumaça preta (VAN GERPEN *et al.*, 2005).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. AMOSTRAGEM

As amostras da polpa do abacate foram doadas pelo Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) e são de variedade não informada. As amostras foram acondicionadas em garrafa PET com capacidade de dois litros.

O projeto foi desenvolvido no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) na cidade de Curitiba-PR, no laboratório do Centro de Energias (CERBIO).

As análises realizadas no óleo e nos ensaios do biodiesel foram feitas em duplicatas.

#### 3.2. EXTRAÇÃO E ANÁLISE DO ÓLEO DE ABACATE

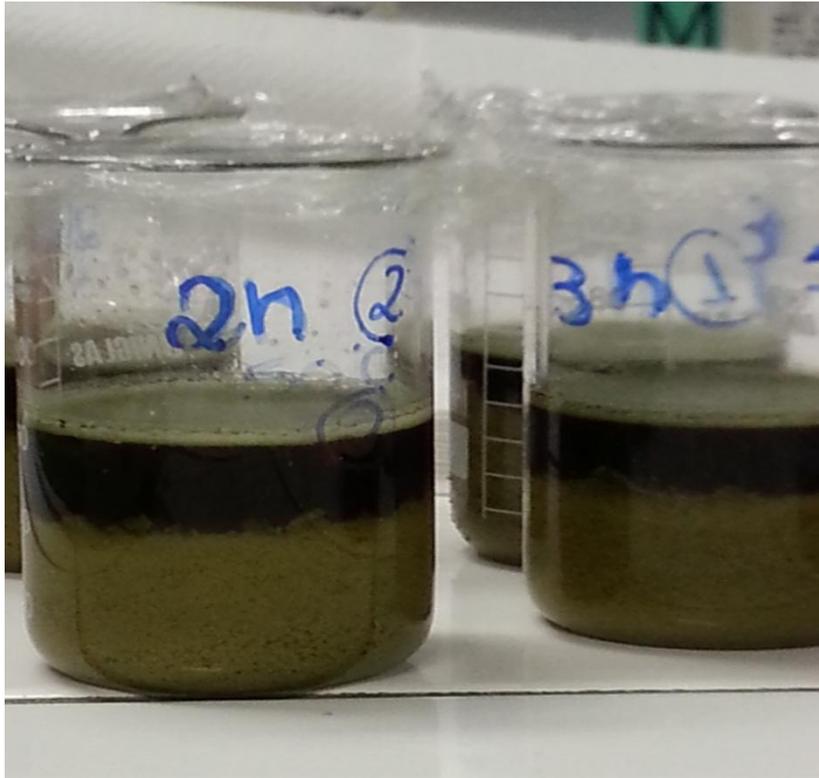
Foi desenvolvido um método de extração simples do óleo, sendo utilizado o calor. A amostra foi colocada em vários béqueres de 200 mL e submetida a banho maria durante intervalos de tempo de 1,2 e 3 horas e diferentes temperaturas (50, 60, 70 °C) em duplicata para obtenção do melhor rendimento, como mostrado na Tabela 5.

**TABELA 5:** Condições de extração do óleo de abacate.

| Tempo | Temperaturas |       |       |
|-------|--------------|-------|-------|
|       | 50 °C        | 60 °C | 70 °C |
| 1 h   | 50 °C        | 60 °C | 70 °C |
| 2 h   | 50 °C        | 60 °C | 70 °C |
| 3 h   | 50 °C        | 60 °C | 70 °C |

Após o aquecimento, as amostras foram deixadas em repouso por 24 horas e após observada a separação das fases como mostrado na Figura 3, sendo que a fase superior continha o óleo e a inferior a polpa.

Após a separação das fases coletou-se a fase superior, sendo em seguida realizadas as análises de índice de acidez, índice de saponificação e matéria insaponificáveis para produção de biodiesel. O rendimento foi determinado gravimetricamente.



**FIGURA 3:** Separação de fases óleo e polpa de abacate.

### 3.2.1. Índice de acidez

A análise foi realizada segundo a norma NBR 14248. Foi pesado aproximadamente 0,2000 g de amostra, a qual foi dissolvida com uma solução de tolueno: isopropanol: água (1:0,99:0,01 v/v/v) e titulada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 mol/L em um titulador potenciométrico. O eletrodo utilizado para a análise foi um eletrodo combinado de pH (vidro) com eletrólito de LiCl. Os resultados foram expressos como mg KOH/g de amostra.

### 3.2.2. Índice de saponificação

Foi determinado, segundo TI 1a-64 da AOCS (2007), solubilizando-se 2,0000 g de amostra e 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 mol/L, aquecendo a solução em refluxo por 30 minutos. Em seguida é realizada a titulação com ácido clorídrico 0,5 mol/L até o aparecimento da cor rosa. Os resultados foram expressos em miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar um grama de amostra. E calculados segundo a Equação 1.

$$IS = \frac{(B-A)*f*56,1}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

onde: B = volume titulado no branco (mL)

A = volume titulado da amostra (mL)

F = fator de correção (mol/L)

m = massa da amostra (g)

### 3.2.3. Matéria Insaponificável

O ensaio foi realizado segundo a norma AOCS Ca 6b-53 (2007), onde a matéria insaponificável corresponde à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos após a saponificação. Após a saponificação da amostra titulou-se com hidróxido de sódio 0,02 mol/L e os resultados foram obtidos através da Equação 2. Sendo expressos em % MI/g.

$$MI = \frac{A-(B+C)*100}{m} \quad \text{Equação (2)}$$

onde : A = massa do resíduo (g)

B = massa do branco (g)

C = massa do ácido graxo (g)

m = massa da amostra (g)

### 3.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Após a caracterização do óleo de abacate, a produção do biodiesel foi obtida em duas etapas, devido ao alto índice de acidez.

Na primeira etapa foi realizada uma reação de esterificação ácida, utilizando 470 mL de álcool metílico, 5 mL de ácido sulfúrico P.A e 500 g de óleo de abacate.

Após verificar a acidez de acordo com o item 3.2.1, foi realizada uma transesterificação alcalina utilizando álcool metílico na proporção molar 1:6 em relação ao óleo e 1 % (m/m) de hidróxido de potássio. A reação de transesterificação foi efetuada em duas etapas com adição dos reagentes. A primeira com 70% da solução de álcool e catalisador, e a outra com os restantes 30 %. Ambas as etapas de reação foram conduzidas a 60 °C e o tempo reacional foi de 1h.

Após a reação de transesterificação, a fase contendo ésteres foi lavada com água para remover as impurezas do meio. Devido à formação de emulsão na primeira lavagem, fez-se necessária uma lavagem com 0,1% de ácido sulfúrico concentrado. A fase dos ésteres foi lavada com água sucessivamente, para remover o excesso de contaminantes provenientes até o pH da água de lavagem atingir próximo a neutralidade. Após isto foi retirada a umidade a vácuo aquecido a 80 °C, e o biodiesel obtido foi acondicionado em frasco âmbar com capacidade de 500 mL para posteriores análises.

### 3.4. ENSAIOS

Foram realizados vários ensaios no biodiesel seguindo a Resolução da ANP, N° 14, como viscosidade cinemática a 40 °C, massa específica a 20 °C, teor de água, aspecto, resíduo de carbono, estabilidade à oxidação a 100 °C, teor de éster, índice de iodo e enxofre total.

#### 3.4.1. Aspecto

O método utilizado foi o RANP 07/08. A determinação do aspecto do biodiesel é um procedimento simples determinado visualmente, onde o objetivo avalia a presença de impurezas sólidas em suspensão, se biodiesel está límpido ou turvo, devido à presença de água. Relata-se a cor do produto.

#### 3.4.2. Teor de água

O teste foi realizado de acordo com o método ASTM D6304, utilizando o aparelho Karl Fischer colorimétrico um parâmetro que indica a massa de água presente no biodiesel. Os resultados foram expressos em mg/kg.

#### 3.4.3. Massa específica a 20 °C

A massa específica a 20 °C foi determinada pelo método NBR 7148. O método utiliza densímetros de vidro e os resultados foram determinados a 20 °C ou os valores encontrados convertidos para 20° C por meio de tabelas padrões. Os resultados foram expressos em  $\text{kg.m}^{-3}$ .

#### 3.4.4. Viscosidade cinética a 40 °C

O método empregado foi NBR 10441. Trata-se de uma propriedade relacionada ao escoamento do óleo por um capilar. O equipamento utilizado foi um viscosímetro de fabricação, com capilar calibrado na temperatura de 40 °C. Os resultados expressos em  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

#### 3.4.5. Resíduo de carbono

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D 4530 que descreve a determinação do resíduo de carbono formado após a evaporação e pirólise de produtos de petróleo e amostras de biodiesel, com o propósito de fornecer alguma indicação sobre a tendência de formação de coque destes produtos. Os resultados foram expressos em % massa.

#### 3.4.6. Estabilidade à oxidação a 100 °C

O teste realizado segundo a norma EN 14112, foi utilizado o equipamento Rancimat. Este ensaio visa medir a resistência do biodiesel a oxidação ao passar uma corrente de ar aquecido por uma quantidade conhecida de amostra. A degradação dos ésteres gera produtos de menor massa molecular que são forçados a atravessar uma solução aquosa. A condutividade desta solução foi medida constantemente até a ocorrência de um aumento brusco. Este tempo é chamado tempo de indução. Quanto mais alto, maior a estabilidade da amostra. Os resultados são expressos em horas.

#### 3.4.7. Teor de éster

Para avaliar o teor de éster utilizou-se a norma EN 14110, através de um cromatógrafo a gás. A massa do éster foi obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila,

utilizado como referência. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás HT3 USO6319001 equipado com detector por ionização em chama e coluna com dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). Volumes de 1  $\mu$ L de solução de amostra foram injetados manualmente em triplicata no modo *splitless*. E os resultados expressos em % massa.

#### 3.4.8. Índice de Iodo

O ensaio foi definido pela norma EN 14111. Foram pesadas 0,1300 – 0,1500 g de amostra, em adicionou-se 20 mL da solução de ácido acético:acetona (1:1 v/v), 25 mL da solução Wijs. Após, deixou-se em repouso por uma hora ao abrigo da luz. Em seguida titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L. Com o resultado expresso em g/100 g, o índice de iodo indica o grau de insaturação do biodiesel.

#### 3.4.9. Enxofre total

O teor de enxofre foi determinado segundo a norma NBR 14533 utilizando-se um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS). Inicialmente, preparou-se uma cubeta de amostra com o filme polipropileno, sendo introduzido no equipamento para análise. O tempo de análise variou de 2 a 4 minutos por amostra. Os resultados foram expressos em mg/kg.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE ABACATE

Após ter submetido à polpa de abacate batida ao tratamento de extração o melhor rendimento de extração do óleo foi para a condição de 60 °C com 2 horas, tendo atingido 68%. O valor obtido está acima da literatura, o qual está em torno de 35%, podendo este resultado não ser apenas compostos lipídicos.

Após a extração foram feitas análises de matérias saponificáveis, índice de insaponificação, índice de acidez, peso específico, como mostrada na Tabela 6.

**TABELA 6:** Características físico-químicas do óleo de abacate, comparado com dados da literatura.

| <b>Características físico- químicas</b>     | <b>Resultados obtidos</b> | <b>Resultados literatura *</b> |
|---|---------------------------|--------------------------------|
| Matéria insaponificável (%)                 | 0,54                      | 1,0- 6,0                       |
| Índice de insaponificação (mg KOH/g)        | 186,82                    | 175,0-190,0                    |
| Peso específico (25°C) (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,92                      | 0,9030- 0,9230                 |
| Índice de acidez (mg KOH/g)                 | 65,61                     | 0,4-1,3                        |

\* Fonte: TANGO e TURATTI, 1992.

Os resultados de matéria insaponificável, índice de saponificação e peso específico estão próximos dos valores da literatura. O óleo não passou pelo processo de refino e esta característica pode ter influenciado o alto índice de acidez, assim como a variedade do fruto.

### 4.2. BIODIESEL

A produção do biodiesel ocorreu em duas etapas. Devido ao seu alto índice de acidez, primeiro ocorreu à esterificação ácida, que utiliza os ácidos graxos livres para sua reação, não formando glicerol e com menos chance de liberação de água (MA e HANNA, 1999). Assim, ocorre diminuição do índice de acidez do produto, que obteve 1,27 mg KOH/ g após a esterificação. Com este valor de acidez foram efetuados os cálculos para a quantidade de álcool e catalisador que foi realizada na transesterificação alcalina.

Após a transesterificação ocorreu à separação de fases dos ésteres (biodiesel) e glicerina, sendo a fase que continha éster lavada com água deionizada, ocorrendo formação de emulsão. Foi utilizada uma solução de água e ácido clorídrico 0,1 % para a lavagem de remoção da emulsão. Após, foi lavada a fase dos ésteres nove vezes até que o pH da água de lavagem fosse neutro.

Após a etapa de lavagem foi calculado o rendimento do biodiesel, o qual foi de 21 %. Este rendimento pode ser considerado às outras matérias-primas para a produção do biodiesel. Esse baixo rendimento pode estar relacionado com a composição lipídica obtida após a etapa de extração.

#### 4.3. ENSAIOS EFETUADOS AO BIODIESEL

Segundo a ANP a análise do biodiesel se faz necessária, para garantir a qualidade do mesmo. No biodiesel de abacate foram realizados apenas alguns ensaios devido a quantidade obtida de matéria-prima.

Os resultados obtidos dos ensaios realizados no biodiesel do óleo de abacate estão na Tabela 7.

**TABELA 7:** Ensaio realizados comparados com os resultados da ANP.

| <b>Ensaio realizado</b>                             | <b>Resultados obtidos</b>     | <b>Limites *</b>              |
|---|-------------------------------|-------------------------------|
| Aspecto   | Límpido e Isento de Impurezas | Límpido e Isento de Impurezas |
| Estabilidade à oxidação a 100 °C (horas)            | 1,5                           | 6                             |
| Índice de acidez (mg KOH/g)                         | 2,55                          | 0,50 (máx.)                   |
| Massa específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )       | 877                           | 850-900                       |
| Resíduo de carbono ( % massa)                       | 0,03                          | 0,05                          |
| Teor de água ( mg/kg)                               | 400                           | 350                           |
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) | 4,8                           | 3,0-6,0                       |
| Teor de éster (% massa)                             | 94                            | 96,5 (mín.)                   |
| Índice de iodo (g/100g)                             | 85,6                          | Anotar                        |
| Enxofre total (mg/kg)                               | 20,1                          | 10                            |

\*ANP, 2012.

O aspecto visual, massa específica a 20 °C, resíduo de carbono, viscosidade cinemática a 40 °C estão dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Saber estes limites pode ser essencial para melhor avaliar o biodiesel. Um exemplo é o aspecto visual, que se trata de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas, como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação (KNOTHE *et al.*, 2006) e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade. no entanto, este valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula (CRUZ, 2009). A tendência de formação de depósitos nas câmaras de combustão pode ser avaliada através da determinação dos resíduos de carbono. Além dos sabões e dos glicerídeos residuais, contribuem para os valores de resíduo de carbono a água livre, os ácidos graxos livres, o resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria prima (CRUZ, 2009).

A estabilidade à oxidação apresentou um valor bem abaixo do estabelecido pela ANP, Este dado está correlacionado com o índice de iodo, o qual mede o grau de insaturações dos alquilésteres presentes (MEHER *et al.*, 2006). Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está à molécula a degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos indesejáveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor (FERRARI, 2005).

O índice de iodo segundo a Resolução nº 14, não possui um limite a ser seguido. O valor encontrado indica a quantidade de insaturações do biodiesel, podendo influenciar os valores de densidade, viscosidade e, com grande importância na estabilidade oxidativa dos biodieseis (CRUZ, 2009).

O índice de acidez se mostrou acima do limite, pode estar associado à esterificação ácida que antecedeu a transesterificação alcalina, assim como o uso do ácido clorídrico para promover a quebra da emulsão na etapa de lavagem e também indicativo de reação incompleta, tendo ácidos graxos livre em quantidades consideráveis. O alto índice de acidez afeta a estabilidade do biodiesel, provocando reações indesejáveis que promovem a formação de produtos que aceleram o envelhecimento do mesmo (VALESCO *et al.*, 2004).

O teor de água também se apresentou acima do exigido pela Resolução nº 14. Esse aumento pode estar relacionado às várias lavagens realizadas no biodiesel para obtenção do pH neutro da água de lavagem, pois mesmo o biodiesel seco pode apresentar resíduos de água. Esse aumento do teor de água pode provocar um aumento na acidez, pois a água promove a hidrólise do biodiesel, resultando em ácidos graxos livres (CRUZ, 2009).

O teor de enxofre se mostrou superior ao estabelecido pela ANP. Isto pode causar danos aos motores de ciclo diesel, pois durante a combustão, o trióxido de enxofre, ao se juntar a água, forma ácido sulfúrico, que corroi partes metálicas do motor, como o guia de válvulas. Em concentrações elevadas, as emissões de material particulado também serão elevadas, assim como as emissões de poluentes primários como  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  (DORADO *et al.*, 2003).

Devido à alta acidez, houve a necessidade de duas etapas de reação, o que mostrou uma boa taxa de conversão, mesmo o teor de éster estando abaixo do estabelecido. O baixo teor de ésteres pode ocasionar numa combustão ineficiente e carbonização dos cilindros (MEHER, 2006).

Mesmo o rendimento da produção do biodiesel tendo sido baixo (21%), este fato mostra que o óleo de abacate pode ser utilizado para esta finalidade, como os demais óleos de fruta. No entanto, se faz necessário um estudo mais profundo do assunto, em especial com relação à etapa de extração do óleo.

## **5. CONCLUSÃO**

Devido à alta acidez apresentada pelo óleo do abacate, a produção do biodiesel foi efetuada utilizando duas etapas reacionais, se mostrando eficiente para esse tipo de amostra. E através das análises realizada verificou-se que o biodiesel obtido pode atingir os parâmetros estabelecidos pela ANP desde que ocorrem adequações no processo de extração e produção.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. São Paulo. p. 139-143.2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **ANP**. Decreto-lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: < [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 14/11/2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **ANP**. Resolução nº14, de 11.5.2012- DOU 18.5.2012. Disponível em : < [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 14/11/2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL. **ANP**. Resolução nº8, de 6.3.2007- DOU 8.3.2007. Disponível em : < [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 14/11/2013.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY - AOCS. Official methods and recommended practices of the AOCS. 5<sup>th</sup> ed, Champaign, 2007. Methods **Ca 6b-53**: Unsaponifiable matter.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY - AOCS. Official methods and recommended practices of the AOCS. 5<sup>th</sup> ed, Champaign, 2007. Methods **TI 1a-64**.: The saponification value.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). **ASTM D4530**. West Conshohocken, PA, USA. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration. **ASTM D6304**. West Conshohocken, PA, USA. 2007.

ARAÚJO, P.D.S. **Implicações técnicas do biodiesel em relação ao diesel utilizado em motores a combustão interna**. 2005. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual do Maranhão, São Luis, 2005.

ARIMA, H.K. TANGO, J.S. Caracterização do óleo de abacate obtido por diferentes processos de extração. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p.267-284, abr. 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT: Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro. **NBR 7148**. Rio de Janeiro. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. **NBR 10441**. Rio de Janeiro. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. Petróleo e produtos de petróleo — Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios X (energia dispersiva). **NBR 14533**. Rio de Janeiro. 2007.

BENEDITO, J. MULET, A., CLEMENTE, G. & GARCÍA-PEREZ, J.V. Use of ultrasonics for the composition assessment of olive mill wastewater (alpechin). **Food Research International**. Amsterdam.37 ed. p.595-601.jun. 2004.

BIZAMA,V, BREENE, W.M,CSALLANY,A.S,. Avocado oil extraction with appropriate technology for developing countries. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign .70 ed.p. 821-822.nov. 1993.

BRITO, Y.C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**. 71 f. Dissertação. Mestrado em Química e Biotecnologia. IQB – Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2008.

BUENROSTRO, M.; LOPEZ-MUNGUÍA, C.A. Enzymatic extraction of avocado oil. **Biotechnology Letters**, v. 8, p. 505-506, jan. 1986.

CANTO, W.L.; TURATTI, J.M. Insaponificáveis do óleo de abacate. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 311-330, jul./set. 1985.

CARR, R.A. Oilseeds Processing. IN: Wan, P.J. & Wakelyn, P.J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**, **AOCSPress**.Champaign.p. 323-332.1997.

CRUZ,P.T.M; CERQUEIRA,R.G; SOUZA,S.O. **Estabilidade do biodiesel**.108 f. Monografia ( Especialização em Engenharia de Processamento de petróleo ) – Instituto de química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CRUZ,R.S.Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos . **Química Nova**, São Paulo, V. 32, n 6, p.1596-1608, 2009.

COSTA NETO,P R.RAMOS.L.P, ZAGONEL.G. Produção de biocombustíveis alternativos ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, V. 23, n 4, p.531-537, 2000.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; BARROS, A. K.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SINFRÔNIO, F. S. M.; ROSENHAIM, R.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 773-778, 2006.

DEMIRBAS, A. Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines. **Springer Verlag**.London, 2008.

DIOSADY, L.L., RUBIN, L.J., TING, N. & TRASS, O. Rapid extraction of canola oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 60 ed.p.1658-1661.1983.

DOMÍNGUEZ, H., NÚÑEZ,M.J, LEMA, J.M. Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: A Review. **Food Chemistry**.49 ed. p.:271-286.1994.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; JIMÉNEZ, F. J. L. Estudo do enxofre no biodiesel. **Energy Fuels**, Ed.17.p.1560.2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14112**, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION; **EN 14111**,Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value.2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION; **EN 14110**, Fat and oil derivatives - Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of methanol content.2003.

EYRES, L., SHERPA, N. & HENDRIKS G. Avocado oil: A new edible oil from Australasia. **Lipid Technology**.13 ed.p.84-88.2001.

FERRARI, R.A.; OLIVERIA, V.S. e SCABIO, O.A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FILHO, M. G. R. **Cardanol e Eugenol Modificados- Uso como Antioxidantes no Controle Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão**. 121f. 2010. Tese (Doutorado em Química)- Setor de química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

FULLBOOK,P.D. The use of enzymes in the processing of oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**.60 ed.p.1658-1661.1983.

GALLIAR,T.,ALLEN,J.C, HAMILTON,R.J. Rancidy in foods. **Blackie Academic and Professional** , Glasgow.p.141-142.1994.

GERIS, R. Biodiesel de Soja, Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 30, n.. 5, 2007.

GHESTI, G. F. **Estudos de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

GÓES, P. S. A. **O Papel da Petrobras na produção de Biodiesel: Perspectivas de produção e distribuição do biodiesel de mamona**. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de energia ambiental, Universidade da Bahia, Salvador, 2006.

JOHNSON, L.A.**Theoretical, comparative, and historical analyses of alternative technologies for oilseds extraction**.1 ed.1997.

KNOTHE, G. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2006.

KOLLER, O.C. Introdução. Abaticultura. 2ª ed. Porto Alegre, R.S.: **Editora da Universidade**. cap. 1, p. 7-8.1992.

LEUNG, Y. F.; MONZ, C. Visitor Impact Monitoring: Old Issues, New Challenges. **The George Wright Fórum**, v. 23, n. 2, p. 7-10, 2006.

- LEWIS, C.E., MORRIS, R. & O'BRIEN, K. The oil content of avocado mesocarp. **Journal of the Science of Food and Agriculture**.29 ed.p.934-949.1978.
- LOTERO, E.; LIU, Y. J.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J.G. **Industrial and Engineering Chemistry Research**,v.44, p. 5353-5363, 2005.
- LOVE, H.T. Avocado Oil Studies. California Avocado Society. **Yearbook**, California, p.35-36.1994.
- LUCCHESI, A.A.; MONTENEGRO, H.W.S. Determinação prática do teor de óleo na polpa do abate (*Persea americana Miller*) através da correlação com o teor de água. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, Piracicaba, v. 32, p. 339-352,1975.
- MA, F. & HANNA, A. Biodiesel production: a review. **Biores. Technol.**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MCGLORE,O.C., CANALES,L.A., CARTER,J.V. Coconut extraction by new enzymatic process. **Journal of food science**.51 ed.p.695-697.1986.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review. **Renew Sust. Energ. Reviews**, v.10. P 248-268.2006.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos de gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Varela. 150 p.1998.
- OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa 3**, 3ª ed.,Rio de Janeiro: LivrosTécnicos e Científicos Editora S.A., 1982.
- OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z. e SANTOS, W.L.P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 8, p. 3-8, 2008.
- OLIVEIRA, L.B.; ARAUJO, M.S.M.; ROSA, L.P.; BARATA, M.; LA ROVERE, E.L. Analysis of the sustainability of using wastes in the brazilian power industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 3, p. 883-890, 2010.

ORTIZ, M.A., DORANTES, A.L., GALLNDEZ, J.M. & CÁRDENAS, S.E. Effect of a novel oil method on avocado (*Persea americana* Mill) pulp microstructure. **Plant and foods for the human nutrition**. 59 ed. p.11-14.2004.

OWUSU-ANSAH, Y.J. Enzyme-Assisted Extractions. IN: WAN, P.J. & WAKELYN, P.J. **Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils**, AOCS Press. Champaign. p.323 – 332.1997.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. **Tecbio**, 68 p. 2003.

PETROVIC, M., ELJARRAT, E., LOPEZ DE ALDA, M.J. & BARCELÓ, D. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 378 ed. p.549-562.2004.

RABELO, I.D. **Estudo do desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. 114 f. Dissertação ( Mestrado em Tecnologia) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELMEN, H. M. Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência**, n.31, pp. 26-37, 2003.

RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras. **Química Nova**, Vol. 23, No. 4.2000.

RANALLI, A., & MARTINELLI, N. Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 73 ed. p.417-422.1995.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of Fatty Acids In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6<sup>a</sup> ed. v.1. New York .2005. p.565-576.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of Fats and Oils In: SHAHIDI, F (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6<sup>a</sup> ed. v.1. John Wiley & Son. New York p.565-576,

2005.

SOARES, S.E.; MANCINI FILHO, J.; TURATTI, J.M.; TANGO, J.S. Caracterização física, química e avaliação da estabilidade do óleo de abacate (*Persea americana*, Mill.) nas diferentes etapas do processo de refinação. **Revista de Farmácia e Bioquímica da Universidade de São Paulo**. São Paulo, v. 27, n.1, p. 70-82, 2004.

SOUTHWELL, K.H., HARRIS, R.V. & SWETMAN, A.A. Extraction and refining of oil obtained from dried avocado fruit using a small expeller. **Tropical Science**. 30 ed. p.121-131. 1990.

SIPPEL, A.D. DE VILLIERS, E.A. Origin and History of the Avocado. **The Cultivation of Avocado**. 1<sup>st</sup>. ed. Nelspruit, p.3. 2001.

TANGO, J.S.; TURATTI, J.M. Óleo de abacate. In: ITAL. **Abacate**. Campinas: ITAL. p. 156-192. 1992.

TEIXEIRA, L.C. Produção de biodiesel. **Informe Agropecuário**, Belo Horizont, p. 79-86. 1992.

VAN GERPEN, J. H. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. 86 ed. p.1097-1107. 2005.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M.; SKIBSTED, L. H.; Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 85, p. 623-632, 2004.

VIEIRA, S.S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 118 f. Dissertação ( Mestrado em Agroquímica)- Setor Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

WARD, J.A. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 56 ed. p.261-264. 1976.

WERMAN , M.J; NEEMAN, I. Effectiveness of antioxidants in refined, bleached Avocado Oil. . **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 63 ed. p. 352-355. 1987.