



Proposição de rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo

Adriane Carneiro Albertini
Amanda Dames Passos Neves
Isabel Tavares Collaça

Projeto de Final de Curso

Orientadoras:
Profa. Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.
Profa. Carolina Vieira Viêgas, D. Sc.
Profa. Rosângela da Silva Leonardo, D. Sc.

Julho de 2024

Proposição de rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo

Adriane Carneiro Albertini
Amanda Dames Passos Neves
Isabel Tavares Collaça

Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Adriana dos Anjos Silva, D. Sc.

Vinicius Rossa, D. Sc.

Orientado por:

Yordanka Reyes Cruz, D. Sc.

Carolina Vieira Viêgas, D. Sc.

Rosângela da Silva Leonardo, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2024

Ficha Catalográfica

Albertini, Adriane Carneiro; Neves, Amanda Dames Passos; Collaça, Isabel Tavares

Proposição de rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo.
Adriane Carneiro Albertini, Amanda Dames Passos Neves, Isabel Tavares Collaça.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2024.

102 p.; il.

(Projeto de final de curso) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2024.

Orientadores: Yordanka Reyes Cruz, Carolina Vieira Viêgas e Rosângela da Silva Leonardo.

1. Biodiesel. 2. Óleo de Cártamo. 3. Transesterificação. 4. Caracterização. 5. Proposição de rota de produção. 6. Projeto de final de curso (Graduação – UFRJ/EQ). 8. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc. 9. Carolina Vieira Viêgas, D.Sc. 10. Rosângela da Silva Leonardo, D.Sc. I Proposição de rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, nossos familiares e amigos que nos apoiaram, deram forças e viveram essa jornada conosco até chegarmos neste dia;

Às nossas orientadoras por nos acompanharem e contribuírem tanto na construção deste trabalho;

Ao laboratório Greentec pelo espaço cedido para realização das análises e procedimentos;

Ao laboratório de graduação do departamento de química orgânica pelo espaço cedido para a produção de biodiesel;

Ao laboratório Labtech pela realização da espectroscopia de Infravermelho;

Ao LABOV pela realização dos testes de estabilidade oxidativa.

RESUMO

O Brasil começou a introduzir o biodiesel em sua matriz energética a partir de 2004, como uma forma alternativa de energia, visto que grande parte das fontes de energia do mundo são limitadas, como petróleo, carvão mineral e gás natural. Atualmente, todo o diesel de petróleo fabricado no Brasil contém em sua composição biodiesel. Cerca de 70% da produção nacional de biodiesel depende de apenas uma matéria-prima, o óleo de soja, por isso identifica-se a necessidade de diversificar as fontes para a produção do biocombustível. O presente trabalho avalia a utilização do óleo de *Carthamus tinctorius* L. através sua caracterização físico-química por análises de Estabilidade oxidativa, perfil lipídico, cromatografia em camada delgada e índices de acidez e saponificação. Uma breve comparação do óleo de cártamo com o óleo soja também foi realizada. Para ressaltar a importância do refino do óleo de cártamo, a produção do biodiesel por reação de transesterificação foi realizada com o óleo refinado e não refinado, variando a temperatura e o tempo de reação. Os parâmetros físico-químicos do biodiesel (estabilidade oxidativa, teor de ésteres, teor de glicerídeos, identificação de classes lipídicas, teor de água) também estão descritos. O teor de ésteres para o biodiesel produzido a partir do óleo sem refino foi abaixo do mínimo exigido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (96,5%), já os que foram produzidos com o óleo refinado, acima do mínimo (98,41% para o melhor ponto). A caracterização do produto final mostrou que o biodiesel de melhor qualidade foi produzido com óleo refinado, temperatura de 50 °C e um tempo de 80 minutos de reação.

Palavras-Chave: Biodiesel; Óleo de Cártamo; Transesterificação; Refino de óleo.

ABSTRACT

Brazil began introducing biodiesel into its energy matrix in 2004 as an alternative energy source, given that a large part of the world's energy sources are limited, such as oil, coal, and natural gas. Currently, all petroleum diesel manufactured in Brazil contains biodiesel in its composition. About 70% of the national biodiesel production depends on just one raw material, soybean oil, hence the need to diversify the sources for biofuel production. This study evaluates the use of *Carthamus tinctorius* L. oil through its physicochemical characterization by analyses of oxidative stability, lipid profile, thin-layer chromatography, and acidity and saponification values. A brief comparison of safflower oil with soybean oil was also performed. To emphasize the importance of refining safflower oil, biodiesel production by transesterification reaction was carried out with refined and unrefined oil, varying the temperature and reaction time. The physicochemical parameters of biodiesel (oxidation stability, ester content, glyceride content, identification of lipid classes, H₂O KF) are also described. The ester content for biodiesel produced from unrefined oil was below the minimum required by the National Agency of Petroleum, Natural Gas, and Biofuels (96.5%), while those produced with refined oil were above the minimum (98.41% for the best point). The characterization of the final product showed that the best quality biodiesel was produced with refined oil, at a temperature of 50 °C and 80 minutes of reaction.

Key words: Biodiesel; Safflower Oil; Transesterification; Oil refining.

Índice

1. Introdução	13
1.1. Justificativa	15
1.2. Objetivos do trabalho	16
1.2.1. Objetivo geral	16
1.2.2. Objetivos específicos	16
1.3. Estrutura do trabalho	16
2. Referencial Teórico	17
2.1. Cultura do cártamo	17
2.1.1. O cártamo e o óleo	17
2.1.2. Cultivo e colheita	18
2.1.3. Produção do cártamo no Brasil e sua viabilidade	19
2.2. Métodos de extração do óleo	19
2.3. Características físico-químicas do óleo de cártamo	21
2.3.1. Comparação com as características físico-químicas do óleo de soja	23
2.4. Pré-tratamento e refino do óleo	25
2.5. Principais aplicações do óleo de cártamo	25
2.6. Tecnologias de produção de biodiesel	26
2.6.1. Transesterificação	26
2.6.2. Esterificação	28
2.6.3. Hidroesterificação	28
2.7. Características físico-químicas do biodiesel pela resolução ANP	29
3. Metodologia	31
3.1. Matéria-prima	31
3.2. Caracterização físico-química do óleo bruto de Cártamo	31
3.2.1. Índice de acidez	32
3.2.2. Índice de saponificação	32
3.2.3. Perfil lipídico	33
3.2.4. Cromatografia em camada delgada	34
3.2.5. Estabilidade oxidativa	35
3.2.6. Espectroscopia do infravermelho	36
3.2.7. Teor de água	36
3.3. Pré-tratamento e refino do óleo	37
3.4. Metodologia usada na produção do biodiesel	38
3.5. Caracterização físico-química do biodiesel produzido	40
3.5.1. Teor de Ésteres (cromatografia gasosa)	40
3.5.2. Glicerídeos (cromatografia gasosa)	40
3.5.3. Estabilidade oxidativa (Rancimat)	41
3.5.4. Cromatografia em camada delgada	41
3.5.5. Teor de água	41
4. Resultados e Discussão	41
4.1. Caracterização físico-química do óleo bruto de Cártamo	41
4.1.1. Índice de Acidez	41
4.1.2. Índice de Saponificação	42

4.1.3. Cromatografia em camada delgada (CCD)	43
4.1.4. Perfil Lipídico	46
4.1.5. Estabilidade Oxidativa	48
4.1.6. Espectroscopia do infravermelho	49
4.1.7. Teor de água	50
4.2. Comparação das características do óleo de soja com o óleo bruto de Cártamo	51
4.3. Rota de produção do biodiesel pelo óleo de cártamo	52
4.3.1. Refino do óleo	52
4.3.2. Caracterização do óleo refinado de Cártamo	53
4.3.3. Produção do biodiesel	55
4.4. Caracterização físico-química do biodiesel produzido	59
4.4.1. Teor de ésteres (cromatografia gasosa)	59
4.4.2. Teor de glicerídeos (cromatografia gasosa)	62
4.4.3. Cromatografia em camada delgada (CCD)	62
4.4.4. Teor de água	65
4.4.5. Estabilidade oxidativa (Rancimat)	66
4.5. Definição da rota tecnológica para produção de biodiesel	68
5. Conclusões	69
6. Referências Bibliográficas	70
ANEXOS	75

LISTA DE SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CCD - Cromatografia em camada delgada

PNPB - Programa Nacional de Produção de Biodiesel

TLC - Thin Layer Chromatography

IR - Infrared

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em maio de 2024.....	14
Figura 2: Processo de extração do óleo de cártamo.....	21
Figura 3: Reação de transesterificação do triacilglicerídeo (R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 o grupo alquil do álcool).....	26
Figura 4: Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.....	27
Figura 5: Reação de esterificação.....	28
Figura 6: Reação de hidrólise.....	29
Figura 7: Exemplo de marcação da placa TLC 4X10 cm.....	35
Figura 8: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de cártamo bruto.....	43
Figura 9: Gráfico com cromatograma feito a partir de amostra de óleo de cártamo bruto.....	43
Figura 10: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de soja.....	44
Figura 11: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra de óleo de soja.....	44
Figura 12: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de ácido oleico.....	45
Figura 13: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra de ácido oleico.....	45
Figura 14: Perfil de ácidos graxos do óleo de cártamo bruto.....	47
Figura 15: Gráfico de tempo de indução do óleo de cártamo bruto - Primeiro ensaio.....	48
Figura 16: Gráfico de tempo de indução do óleo de cártamo bruto - Segundo ensaio.....	49
Figura 17: Espectro de infravermelho.....	50
Figura 18: Óleo ainda turvo antes da nova secagem.....	52
Figura 19: Óleo refinado após a filtração.....	53
Figura 20: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de cártamo refinado.....	54
Figura 21: Gráfico com cromatograma feito a partir de amostra de óleo de cártamo refinado..	54
Figura 22: Sistema reacional utilizado na transesterificação.....	57
Figura 23: Separação das fases ésteres e glicerina.....	57
Figura 24: Amostras de biodiesel após a produção.....	58
Figura 25: Amostras de biodiesel após secagem e nova separação.....	59
Figura 26: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de soja.....	64
Figura 27: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra de óleo de soja.....	64
Figura 28: Proposição de rota de refinamento do óleo de cártamo bruto.....	68
Figura 29: Proposição de rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo refinado.	69
Figura 30: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 1.....	76
Figura 31: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 2.....	77
Figura 32: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 3.....	78
Figura 33: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 4.....	79
Figura 34: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 5.....	80
Figura 35: Composição biodiesel ponto 6.....	81
Figura 36: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 7.....	82
Figura 37: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 8.....	83
Figura 38: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 9.....	84

Figura 39: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 10.....	85
Figura 40: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P2 e P3.....	86
Figura 41: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P2.....	86
Figura 42: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P3.....	87
Figura 44: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P1.....	89
Figura 45: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P4.....	90
Figura 46: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P5.....	91
Figura 47: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P6, P7 e P8.....	92
Figura 48: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P6.....	92
Figura 49: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P7.....	93
Figura 50: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P8.....	94
Figura 51: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P9 e P10.....	95
Figura 52: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P9.....	96
Figura 53: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P10.....	97
Figura 54: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 1.....	98
Figura 55: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 2.....	98
Figura 56: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 3.....	99
Figura 57: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 4.....	99
Figura 58: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 5.....	100
Figura 59: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 6.....	100
Figura 60: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 7.....	101
Figura 61: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 8.....	101
Figura 62: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 9.....	102
Figura 63: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 10.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos de diferentes cultivares de óleo de semente de Cártamo.....	23
Tabela 2: Perfil de ácidos graxos (% em peso) de óleo de cártamo e soja.....	24
Tabela 3: Especificação do Biodiesel.....	30
Tabela 4: Condições reacionais realizadas.....	38
Tabela 5: Classes lipídicas do óleo de cártamo bruto.....	43
Tabela 6: Classes lipídicas da amostra de óleo de soja.....	44
Tabela 7: Classes lipídicas da amostra de ácido oleico.....	45
Tabela 8: Comparação de parâmetros físico-químicos entre o óleo de soja e o óleo de cártamo bruto.....	51
Tabela 9: Classes lipídicas do óleo de cártamo refinado.....	55
Tabela 10: Nomenclatura dos pontos realizados.....	56
Tabela 11: Valores obtidos para umidade das amostras de biodiesel.....	58
Tabela 12: Teor de ésteres das amostras.....	60
Tabela 13: Perfil de éster das amostras de biodiesel.....	61
Tabela 14: Resultados da cromatografia de glicerina total e livre.....	62
Tabela 15: Cromatografia em camada delgada com amostras de biodiesel.....	63
Tabela 16: Classes lipídicas da amostra de óleo de soja.....	65
Tabela 17: Teor de água das amostras pelo método de Karl Fischer.....	66
Tabela 18: Tempo de indução das amostras de biodiesel.....	67
Tabela 19: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 1.....	76
Tabela 20: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 2.....	77
Tabela 21: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 3.....	78
Tabela 22: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 4.....	79
Tabela 23: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 5.....	80
Tabela 24: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 6.....	81
Tabela 25: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 7.....	82
Tabela 26: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 8.....	83
Tabela 27: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 9.....	84
Tabela 28: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 10.....	85
Tabela 29: Classes lipídicas da amostra P2.....	87
Tabela 30: Classes lipídicas da amostra P3.....	88
Tabela 31: Classes lipídicas da amostra P1.....	89
Tabela 32: Classes lipídicas da amostra P4.....	90
Tabela 33: Classes lipídicas da amostra P5.....	91
Tabela 34: Classes lipídicas da amostra P6.....	93
Tabela 35: Classes lipídicas da amostra P7.....	94
Tabela 36: Classes lipídicas da amostra P8.....	95
Tabela 37: Classes lipídicas da amostra P9.....	96
Tabela 38: Classes lipídicas da amostra P10.....	97

1. Introdução

Ao longo dos séculos, a humanidade tem se valido de recursos energéticos não renováveis e insustentáveis, os conhecidos combustíveis fósseis, como carvão mineral, gás natural e petróleo, e seus subprodutos como gasolina, óleo diesel e querosene. Estudos de Beedlow et al. (2004) indicam que anualmente seis bilhões de toneladas de carbono, sob a forma de dióxido de carbono (CO_2), são liberadas na atmosfera devido à queima desses combustíveis, intensificando o efeito estufa. A dependência constante desses recursos, especialmente os derivados do petróleo, enfrentou repetidas supervalorizações e escassez devido a crises políticas e econômicas.

A crise do petróleo a partir da década de 70 provocou uma mudança de foco em diversos países, impulsionando pesquisas e desenvolvimentos de novas fontes alternativas de energia. Conforme apontado por Deganutti et al. (2002), o Brasil concentrou esforços na substituição do petróleo, explorando fontes como álcool e xisto. “Ao contrário das fontes finitas de energia provenientes do petróleo, as de caráter renovável tem mostrado que apresentam mais vantagens por serem consideradas um recurso inesgotável” (OLIVEIRA, 2016, p.01). A partir dessa reflexão, existe a necessidade de desenvolver sistemas que integrem eficiência elevada, custos reduzidos de produção, construção e operação, e que ainda produzam energia limpa.

Uma opção que ganha destaque, implementada em vários países, é a utilização de efluentes orgânicos provenientes da exploração agropecuária, os quais, por meio de biodigestores em sistemas anaeróbicos, geram biogás e biofertilizante. Outra alternativa em crescente exploração é a produção de biodiesel, principalmente a partir de plantas oleaginosas, como o grão de soja, semente de girassol, mamona e cártamo.

Atualmente, todo o diesel de petróleo comercializado no Brasil contém em sua composição 14% de biodiesel, o qual é derivado de óleos e gorduras. Este biodiesel é adicionado ao diesel de petróleo conforme normas estabelecidas pelo Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), instituído em dezembro de 2004. Um dos princípios do Programa é a diversificação das matérias-primas para a produção de biodiesel, visando a preservação dos solos. No entanto, ao revisar o

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, publicado anualmente pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), verifica-se que desde 2005 a produção de biodiesel no Brasil tem sido predominantemente baseada em soja, representando cerca de 75% do total, conforme observado na Figura 1.

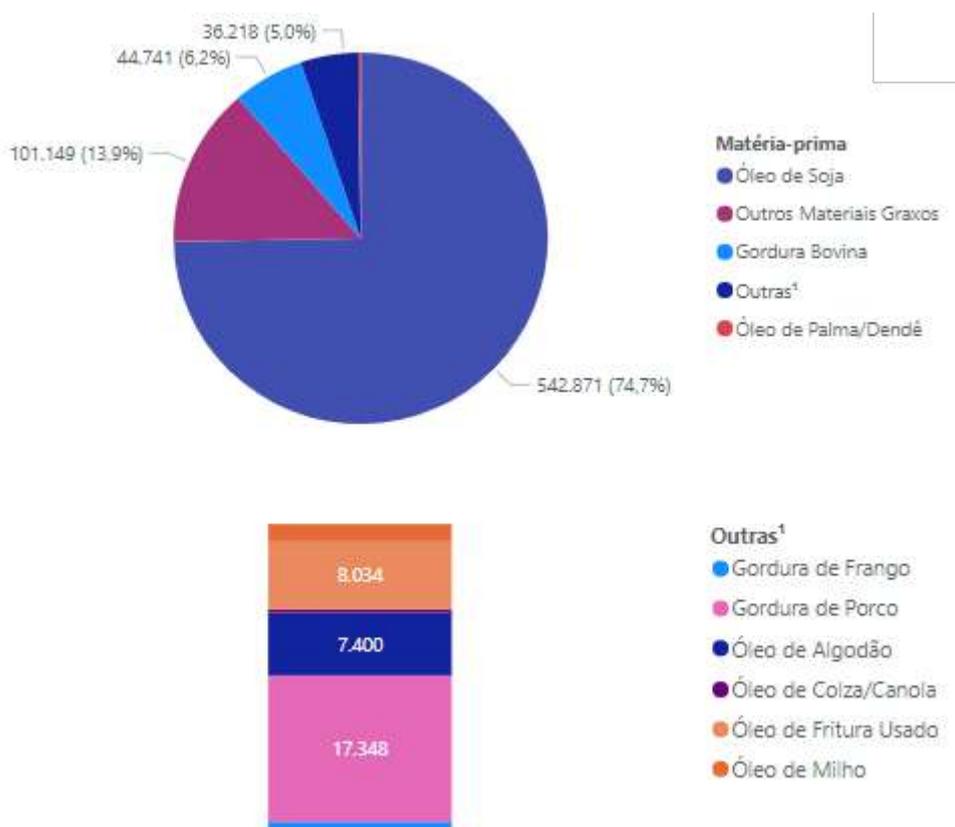


Figura 1: Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em maio de 2024.

Fonte: Painel Dinâmico de Matéria-prima - ANP.

A fim de diversificar este cenário de matérias-primas para biodiesel, o óleo de cártamo, *Carthamus tinctorius* L., tem despertado o interesse significativo ao redor do mundo na produção de biodiesel devido às suas propriedades químicas e físicas favoráveis.

O cártamo possui um ciclo de produção que varia entre 90 a 140 dias e é proveniente de regiões de clima seco, sendo tolerante ao frio, à seca e à salinidade. Pode ser cultivada em regiões onde a média anual de precipitação possa ficar mesmo abaixo de 430 mm. O ciclo rápido facilita o uso da cultura do cártamo em consórcio com outros cultivos, fator relevante nos processos de produção (OLIVEIRA, 2016, p.01).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo propor uma rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo, baseada em análises laboratoriais do óleo bruto e refinado, e apresentar os resultados obtidos com o biodiesel produzido.

1.1. Justificativa

A maior parte da energia consumida globalmente provém de fontes não renováveis como petróleo, carvão e gás natural, que têm previsão de esgotamento futuro. Diante disso, a busca por fontes alternativas ganha importância, especialmente no Brasil, que apresenta condições favoráveis para a produção de energia renovável.

A queima do biodiesel em comparação com o diesel de petróleo oferece vantagens ambientais substanciais, como emissão reduzida de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos. Em relação ao desempenho dos motores, o biodiesel demonstra benefícios como maior lubricidade e combustão mais eficiente. No entanto, o mercado de biodiesel ainda carece de pesquisa e desenvolvimento, pois sua produção propõe uma nova dinâmica de mercado e canais de distribuição não estabelecidos.

O crescimento global na produção de biodiesel tem impulsionado a investigação de diversas matérias-primas alternativas para sua fabricação. A matéria-prima para a produção de biodiesel compõe 60-80% do preço final do combustível (PEREIRA, 2013), o que evidencia a importância de estudos aprofundados sobre diferentes fontes para a produção, visando à redução de custos e à sustentabilidade.

As características desejáveis para uma matéria-prima voltada para produção do biodiesel incluem adaptabilidade às condições do local de crescimento (precipitações, tipo de solo, salinidade, latitude, seca), viabilidade regional, alto teor de óleo, perfil graxo favorável, compatibilidade com a infraestrutura agrícola existente. (PEREIRA, 2013, p.21)

A existência de mercados potenciais para os subprodutos agrícolas também é importante, assim como a capacidade de crescer em áreas não agricultáveis ou durante o período de entressafra das culturas convencionais. Além disso, “a cultura

deve apresentar um balanço energético favorável e o preço da matéria prima deve ser compatível com a necessidade de fornecer combustível com preços equivalentes ao diesel” (MORAIS, 2012, p.17).

Diante desse cenário, observa-se uma carência de estudos que utilizem matérias-primas não convencionais para a produção de biodiesel. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo produzir biodiesel a partir do óleo de cártamo e demonstrar seu potencial, ainda sub-explorado no Brasil.

1.2.Objetivos do trabalho

1.2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo propor uma rota tecnológica para a produção de biodiesel a partir do óleo de Cártamo.

1.2.2. Objetivos específicos

Dentre os objetivos específicos, elencam-se os seguintes:

- 1) Caracterizar o óleo bruto de Cártamo de acordo com suas propriedades físico-químicas;
- 2) Identificar as classes lipídicas presentes no óleo de Cártamo utilizando a técnica de cromatografia em camada delgada;
- 3) A partir das características físico-químicas do óleo bruto de Cártamo, definir uma rota tecnológica para produzir biodiesel;
- 4) Produzir biodiesel a partir do óleo de Cártamo seguindo a rota tecnológica proposta;
- 5) Avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido com e sem o refino do óleo bruto.

1.3.Estrutura do trabalho

Este trabalho será estruturado em seis capítulos:

CAPÍTULO I – Contextualização e introdução ao tema proposto, objetivos do presente trabalho e sua estrutura.

CAPÍTULO II – Referencial teórico sobre a cultura do cártamo, tecnologias de produção de biodiesel e a comparação entre o óleo de cártamo com o óleo de soja.

CAPÍTULO III – Metodologia utilizada para a caracterização do óleo de cártamo, produção e caracterização do biodiesel.

CAPÍTULO IV – Resultados das análises realizadas para a caracterização do óleo de cártamo e discussão dos resultados obtidos na produção e caracterização do biodiesel.

CAPÍTULO V – Considerações finais sobre a produção de biodiesel a partir do óleo do óleo de cártamo.

CAPÍTULO VI – Listagem das referências bibliográficas literárias e virtuais utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

2. Referencial Teórico

2.1. Cultura do cártamo

2.1.1. O cártamo e o óleo

O cártamo, uma das culturas mais antigas da humanidade, tem suas raízes no cultivo na Ásia e África com prováveis centros de distribuição na Índia, Afeganistão e Etiópia. “Na antiguidade era utilizado como corante extraído das flores, muito usado em alimentos e tecidos, com evidências de cultivo datadas em 1.600 a.C. no Egito” (OLIVEIRA, 2021, p.02). Nos dias atuais, o cártamo é cultivado de forma mais disseminada em países como China, Egito, Estados Unidos, Índia e México.

Denominado de diferentes maneiras em diversas regiões, como açafroa, açafrao-bastardo, açafrao-dos-pobres ou sultana, o cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) pertence à família Asteraceae, mesma família do girassol e da margarida. A etimologia da palavra "carthamus", proveniente do árabe "kurthum" e do hebraico "kartami", fornece indícios de sua antiga utilidade para tingimento.

Como exposto por Medeiros (2011), o cártamo é uma semente com algumas utilidades. O corante presente nele é a cartamina, com uma estrutura química baseada na benzoquinona, classificada como corante natural do tipo quinona, e

capaz de proporcionar colorações amarelas e vermelhas. As sementes, com um elevado teor de óleos, são empregadas tanto na alimentação quanto para fins industriais. O óleo de cártamo, semelhante ao óleo de girassol, é usado na culinária e na produção de margarina, além de ser um suplemento nutricional por conter ácidos oleico e linoleico, que ajudam no controle do colesterol e na tonificação muscular.

Na esfera industrial, o óleo de cártamo desempenha um papel significativo como alternativa na fabricação de tintas, esmaltes e sabões, além de ser um componente na produção de biodiesel.

2.1.2. Cultivo e colheita

O cultivo do cártamo requer algumas práticas para garantir uma boa produtividade. As covas devem ser plantadas a uma profundidade de 5 a 10 cm. A densidade populacional recomendada é de 180 a 250 mil plantas por hectare. No momento do plantio, são necessários de 15 a 20 kg de sementes por hectare, considerando uma taxa média de germinação de 80%.

O manejo da cultura é simples e similar ao da soja e do milho, sendo possível utilizar plantadeiras manuais simples. O cártamo demonstra alta resistência a pragas e vetores, o que reduz significativamente a necessidade de pesticidas e herbicidas.

Apresenta tolerância à variedades de temperatura, apesar de sua temperatura ótima ser entre 20 e 35 °C. Porém, em condições de deficiência hídrica moderada pode apresentar ligeira redução da produtividade de grãos. “O cultivo ainda pode ser em diferentes tipos de solo, desde que sejam profundos e possuam boa drenagem” (OLIVEIRA, 2021, p.08).

Como exposto por Herdrich (2001), o processo de colheita do cártamo segue uma abordagem semelhante à da soja e do milho. A produtividade média varia de 1000 a 3000 kg de sementes por hectare, enquanto a produção de óleo pode variar entre 300 a 1440 kg por hectare. O ciclo produtivo da planta, desde o plantio até a colheita, dura aproximadamente de 130 a 140 dias. Além disso, a época de produção é diversificada, permitindo mais de duas colheitas anuais.

2.1.3. Produção do cártamo no Brasil e sua viabilidade

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma cultura alternativa para a produção de óleo, tanto para a alimentação humana quanto para a indústria.

No entanto, apesar de seu potencial, a cultura do cártamo é incipiente no Brasil, tendo seu cultivo majoritário para fins de trabalhos acadêmicos e de melhoramento, com o intuito de selecionar e fornecer cultivares adaptadas às condições edafoclimáticas locais (SANTOS, 2017, p.09).

Apesar disto, o cártamo possui uma boa capacidade de adaptação às diferentes condições edafoclimáticas. Tolerância a uma ampla altitude, variações de temperatura, à seca e, ainda pode ser produzido em solos mais profundos desde que apresentem boa drenagem (OLIVEIRA, 2021), o que faz dele uma boa espécie para ser produzida no Brasil, principalmente nas regiões agrícolas do sudeste e centro-oeste onde existe um longo período de estiagem.

Em sua tese, utilizando os acessos mais promissores de acordo com os parâmetros adotados no experimento, Silva obteve um valor médio de produtividade de grãos de 1057,55 kg ha⁻¹, um resultado bastante positivo.

Apesar dos acessos utilizados no experimento terem sido introduzidos de localidades diferentes, a alta produtividade apresentada é um forte indício de que o potencial produtivo da espécie será bem expresso nas condições de safrinha na região Sudeste do Brasil, podendo se estender para o Centro-Oeste onde ainda há uma grande demanda de boas alternativas para serem exploradas durante este período (SILVA, 2013, p.29).

2.2. Métodos de extração do óleo

Ao extrair óleo das sementes de cártamo, há duas opções comuns de processos disponíveis: a extração por solventes ou por meio da extrusão. Como exposto por Oliveira (2016), no âmbito da obtenção de óleo, diversos métodos estão disponíveis, como o processo artesanal, que envolve um cozimento intensivo do grão com água, resultando na separação do óleo na forma de material sobrenadante. Na extração por solventes, os grãos são submetidos a uma mistura

que gera soluto e solvente, sendo necessária uma etapa subsequente de evaporação para a remoção do solvente. Por outro lado, na extrusão, que não utiliza gás ou solvente, as propriedades naturais do grão são mantidas.

Segundo Khalid et al. 2017, p. 178, um método utilizado em cerca de 40% do mundo para a extração do óleo da semente de cártamo é o processo de “ghani”, uma técnica tradicional que utiliza prensas e que deixa cerca de 10 a 15% de óleo da torta residual. Se combinado com a utilização de solventes, pode reduzir em até 0,5 a 2% de óleo residual. O esquema de extração do óleo da semente é explicitado no fluxograma da Figura 2:

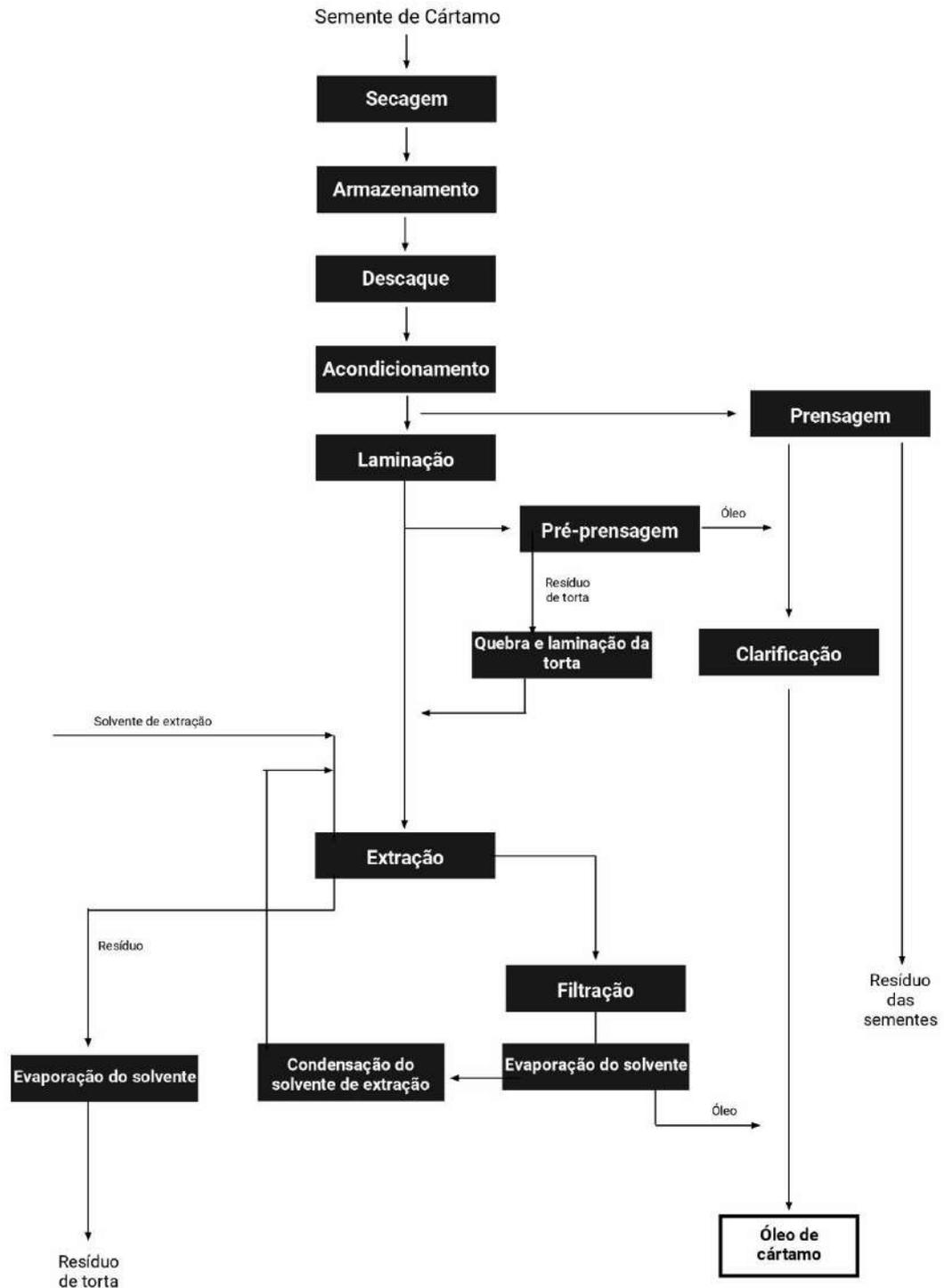


Figura 2: Processo de extração do óleo de cártamo.

Fonte: Adaptado de Khalid et al. (2017, p. 178).

2.3. Características físico-químicas do óleo de cártamo

O óleo de cártamo possui uma composição semelhante ao óleo de girassol. Ele contém o nível mais alto de ácido linoleico entre os óleos comestíveis comuns, um ácido graxo essencial que confere vantagens nutricionais e potenciais

propriedades terapêuticas na prevenção de doenças cardíacas coronárias e câncer. No entanto, a alta quantidade de ácido linoleico também o torna sensível à oxidação.

Esse óleo é estável em baixas temperaturas, sendo ideal para alimentos refrigerados. Além disso, possuem alto teor de oleico, são muito estáveis ao aquecimento e não produzem cheiro de fumaça durante a fritura.

Segundo Al Surmi et al. (2015), a composição de ácidos graxos no óleo de cártamo é um dos principais parâmetros a serem avaliados e ela pode variar de acordo com a espécie, forma de cultivo e colheita da semente. A avaliação da composição de ácidos graxos é crucial porque ela afeta diretamente a qualidade do biodiesel, principalmente em relação à sua estabilidade à oxidação impactando diretamente na sua vida útil e características sensoriais.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos de diferentes cultivares de óleo de semente de Cártamo.

Parâmetros físico-químicos	Malawi	Gizé	Etiópia
Valor de acidez (% de ácido oleico)	0,92	0,09	0,92
Valor de Iodo (g/100 g de óleo)	147,00	144,00	143,00
Valor de peróxido (meq/K)	3,78	4,50	4,10
Valor de saponificação (mg KOH/g)	211,50	215,70	218,40
Matéria insaponificável (%)	1,20	1,45	1,25
Ácido tiobarbitúrico (TBA) (mg/kg)	1,30	0,96	1,24
Gravidade específica (25 °C)	0,92	0,92	0,92
Índice de refração (25 °C)	1,47	1,47	1,47
Lipídios polares	1,43	1,53	1,84
Monoglicerídeos	1,86	2,18	2,13
Diglicerídeos	5,58	6,69	2,70
Triglicerídeos	85,34	81,70	84,63
Esteróis livres	1,10	1,59	1,24
Ácidos graxos livres	0,38	1,01	0,43
Ésteres de esterois e hidrocarbonetos	4,31	5,30	4,67

Fonte: Adaptado de Al Surmi et al., 2015.

2.3.1. Comparação com as características físico-químicas do óleo de soja

Em seu artigo, Mihaela et al., 2013, expõe valores comparativos encontrados na caracterização do óleo de cártamo e soja como mostrado na tabela abaixo de forma adaptada:

Tabela 2: Perfil de ácidos graxos (% em peso) de óleo de cártamo e soja.

Padrão de ácidos graxos (% em peso)	Cártamo	Soja
Ácido palmítico (C16:0)	11,07 ± 0,10	16,29 ± 0,54
Ácido palmitoleico (C16:1)	- ^a	- ^a
Ácido esteárico (C18:0)	4,37 ± 0,22	6,66 ± 0
Ácido oleico (C18:1)	12,76 ± 0,24	22,70 ± 0,07
Ácido linoleico (C18:2)	69,65 ± 1,15	44,13 ± 0,60
Ácido linolênico (C18:3)	0,49 ± 0,05	8,97 ± 0,52
Ácido aracnídeo (C20:0)	0,78 ± 0,09	0,62 ± 0,11
Ácido behênico (C22:0)	0,59 ± 0,09	0,63 ± 0,02
Ácido lignocérico (C24:0)	0,29 ± 0,13	- ^a
Saturação (Cn:0)	17,10	24,20
Monossaturação (Cn:1)	12,76	22,70
Poliinsaturação (Cn:2,3)	70,14	53,10

Os valores são média ± DP.

^a Abaixo do limite de detecção.

Fonte: Adaptado de MIHAELA et al., 2013.

De acordo com a Tabela 2, o óleo de cártamo apresenta alto teor de ácido linoleico (69,65%), seguido pelos ácidos oleico (12,76%), palmítico (11,07%) e esteárico (4,37%). Este perfil de ácidos graxos confere ao óleo de cártamo um alto nível de insaturações, superior ao do óleo de soja, canola e girassol.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro importante para determinar a qualidade de óleos e gorduras. O óleo de cártamo, quando extraído prensado a quente, costuma apresentar um baixo período de indução de oxidação. Essa baixa estabilidade é atribuída à perda de antioxidantes durante o processo de

transesterificação. Em contraste, os óleos de soja e canola possuem maior estabilidade oxidativa.

É importante observar que a estabilidade oxidativa do óleo de cártamo pode ser melhorada pela adição de outros biodiesel e antioxidantes. Utilizar variedades de cártamo com alto teor de ácido oleico também pode aumentar a estabilidade oxidativa. Essas estratégias podem tornar o óleo de cártamo uma alternativa mais competitiva aos óleos de soja e canola.

2.4. Pré-tratamento e refino do óleo

O óleo de cártamo bruto possui diversas impurezas como fosfolipídios, ceras, ácidos graxos livres, materiais particulados e compostos oxidantes. Essas impurezas podem afetar a qualidade do biodiesel produzido e prejudicar nos processos de produção, dificultando a separação do glicerol e biodiesel desejado.

“A alcoólise em meio alcalino, é sensível à presença de ácidos graxos livres. Isso porque estes reagem com a base utilizada como catalisador, formando sabões que inibem a reação ou diminuem o rendimento do processo” (PIRES, 2022, p.28). Portanto, para otimizar o rendimento da reação e reduzir os custos de produção, é essencial refinar o óleo de cártamo. Esse refino tem como objetivo remover os ácidos graxos livres e diminuir a acidez do óleo, garantindo uma transesterificação mais eficiente e produtiva.

2.5. Principais aplicações do óleo de cártamo

O cártamo começou a ser explorado na Ásia e na África, sendo uma fonte importante de corante, extraído das flores, para tingir tecidos na antiguidade. Na atualidade, ele vem sendo mais explorado na indústria alimentícia, por ser um óleo conhecido como potente antioxidante. Ele é considerado um suplemento nutricional devido à presença predominante dos ácidos oleico e linoleico, conhecidos como "Ômega 9" e "Ômega 6", respectivamente, auxiliando no controle do colesterol e na tonificação muscular. Também é utilizado em diversos produtos comestíveis para evitar a absorção ou perda de água, prolongando sua vida útil. Galant (2015) expõem que o cártamo é uma das fontes de azeite comestível mais apreciada pelos consumidores ao redor do mundo, por não se oxidar facilmente e não causa problemas de colesterol no sangue, demonstrando sua qualidade.

No entanto, também pode ser utilizado isoladamente ou em combinação com outros óleos para a produção de biodiesel e, por não ser alergênico, é ideal para uso em cosméticos.

2.6. Tecnologias de produção de biodiesel

2.6.1. Transesterificação

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável para a produção do biodiesel (MEDEIROS, 2011). É a reação química relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal em biodiesel (PIRES, 2022). Nesse processo, os triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (como hidróxido de sódio ou potássio), produzindo o biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos) e glicerol como subproduto, conforme demonstrado na Figura 3.

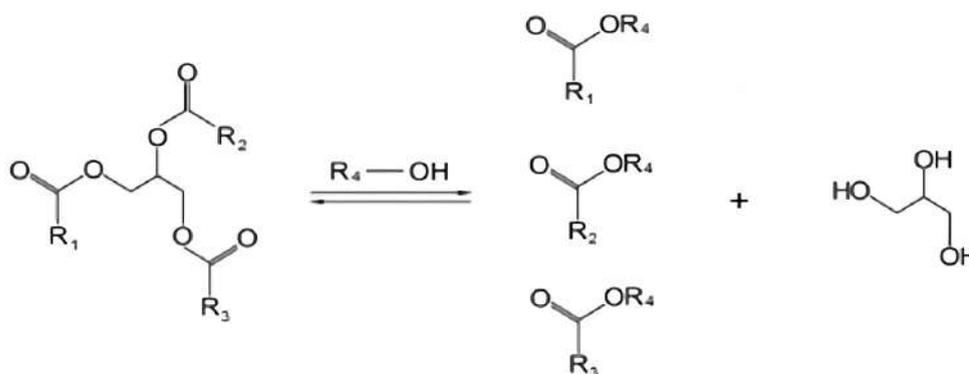
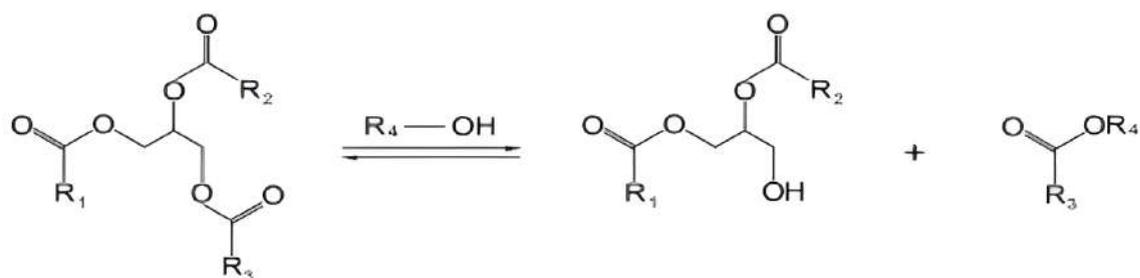


Figura 3: Reação de transesterificação do triacilglicerídeo (R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R4 o grupo alquil do álcool).

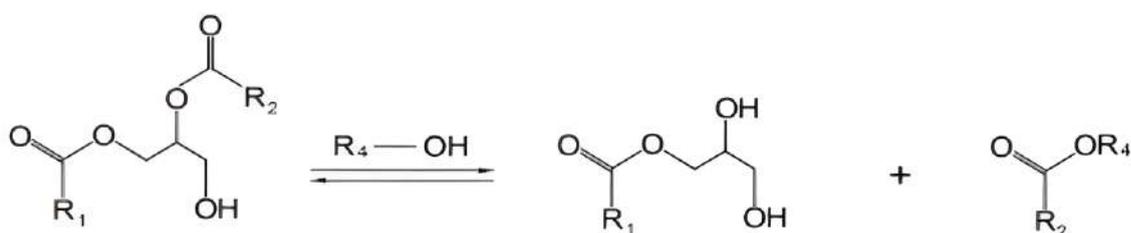
Fonte: Medeiros, 2011.

Durante a transesterificação, ocorre a quebra das ligações dos triacilglicerídeos por meio de uma série de três reações reversíveis consecutivas (Figura 4) formando monoglicerídeos e diglicerídeos como intermediários (MEDEIROS, 2011).

1ª etapa:



2ª etapa:



3ª etapa:

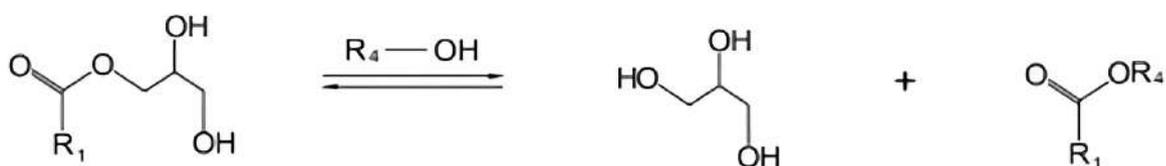


Figura 4: Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.

Fonte: SUAREZ et al, 2007.

Na primeira etapa, um mol de triglicerídeo reage com um mol de álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, formando um mol de éster metílico de ácido graxo (biodiesel) e um mol de diglicerídeo. Na segunda etapa, o diglicerídeo formado na primeira etapa reage com outro mol de álcool, liberando mais um mol de éster metílico e um mol de monoglicerídeo. Na terceira e última etapa, o monoglicerídeo, produto da segunda etapa, reage com o último mol de álcool, formando o terceiro mol de éster metílico e glicerol como subproduto.

É importante notar que a transesterificação requer um excesso de álcool (mais de 3 mols para cada mol de triglicerídeo) para direcionar a reação para a formação do biodiesel e simplificar a separação do glicerol.

Após a última etapa, o biodiesel recém-formado e o subproduto glicerol são separados. Normalmente, a mistura resultante é submetida a um processo de decantação ou centrifugação para separar as duas fases. O biodiesel é então lavado para remover quaisquer impurezas remanescentes, como catalisador residual, água ou sabões resultantes da reação. O glicerol separado pode ser posteriormente purificado e utilizado em outras aplicações industriais.

2.6.2. Esterificação

A esterificação (Figura 5) é uma reação química na qual um ácido carboxílico reage com um álcool, na presença de um catalisador ácido, para produzir éster (biodiesel) e água como subproduto. Embora menos comum na produção de biodiesel, a esterificação pode ser utilizada para converter ácidos graxos livres presentes em óleos de baixa qualidade em ésteres. Isso é especialmente útil em casos em que o teor de ácidos graxos livres é muito alto para permitir uma reação eficiente de transesterificação.

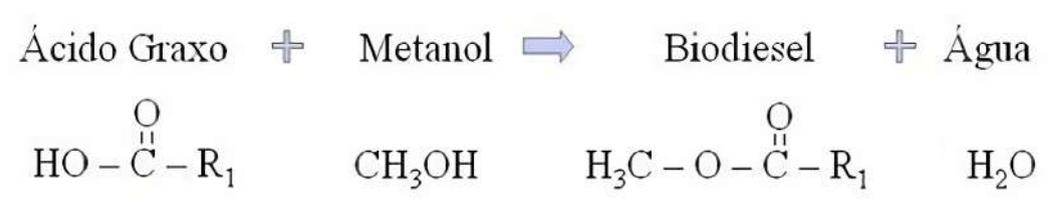


Figura 5: Reação de esterificação.

Fonte: Encarnação, 2008.

Em alguns casos, a esterificação é utilizada como um pré-tratamento para reduzir o teor de ácidos graxos livres antes da transesterificação, minimizando a formação de sabão. Essa etapa preliminar garante que a transesterificação ocorra de forma eficiente, resultando em um maior rendimento de biodiesel e facilitando o processo de separação e purificação.

2.6.3. Hidroesterificação

A hidroesterificação é uma variante da transesterificação que usa hidrogênio em vez de álcool como agente de reação (hidrólise). Neste processo, os triglicerídeos presentes no óleo ou gordura são reagidos com hidrogênio (água), em altas temperaturas e pressão e na presença de um catalisador, geralmente um ácido

sólido, convertendo-os em ácidos graxos livres e glicerol, conforme demonstrado na Figura 6.

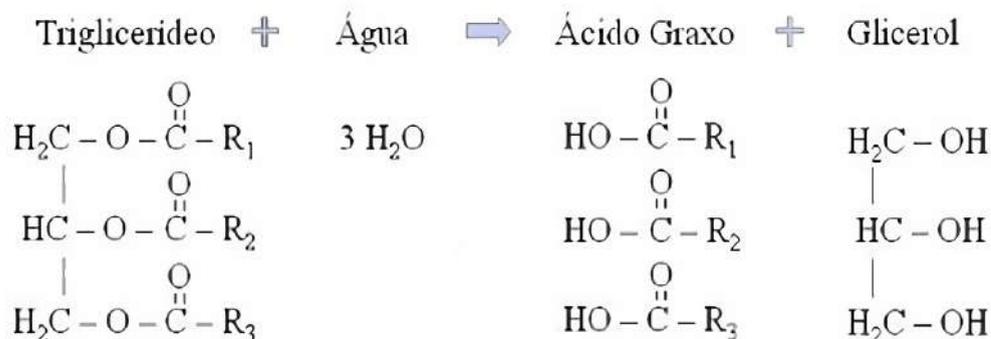


Figura 6: Reação de hidrólise.

Fonte: Encarnação, 2008.

Após a hidrólise, os ácidos graxos livres reagem com um álcool, normalmente metanol, na presença de um catalisador ácido. Esta reação converte os ácidos graxos livres em ésteres metílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel, e água como subproduto. O processo de esterificação (Figura 5) não afeta a glicerina produzida na etapa de hidrólise, que é removida separadamente. A água produzida durante a esterificação pode ser reutilizada na etapa de hidrólise, tornando o processo mais sustentável e eficiente (ENCARNAÇÃO, 2008). O biodiesel é gerado com elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e elevado consumo de compostos químicos.

A hidroesterificação é uma alternativa interessante quando comparada ao processo convencional de transesterificação, que gera sabões que afetam o rendimento das plantas e dificultam a separação biodiesel/glicerina, pois permite a utilização de qualquer matéria-prima graxa (como gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outras), independentemente da sua acidez ou teor de umidade (ENCARNAÇÃO, 2008).

2.7. Características físico-químicas do biodiesel pela resolução ANP

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação ou esterificação de matérias

graxas, de origem vegetal ou animal, e que atenda à especificação contida na Resolução nº 920/2023, conforme representada na tabela 3.

Tabela 3: Especificação do Biodiesel.

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	A
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,00 a 5,00
Teor de água, máx.	mg/kg	200,00 ^B
Teste de filtração por imersão a frio (TFIF), máx.	s	anotar
Ponto de fulgor, mín. ^C	°C	100,00
Teor de éster, mín.	% massa	96,50
Cinzas sulfatadas, máx. ^D	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10,00
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	2,50
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	2,50
Fósforo, máx. ^E	mg/kg	3,00
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. ^D	-	1,00
Número de cetano ^D	-	anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), máx.	°C	F
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx. ^G	% massa	0,02
Glicerol total, máx. ^G	% massa	0,20

Monoacilglicerol, máx. ^G	% massa	0,50
Diacilglicerol, máx. ^G	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx. ^G	% massa	0,20
Contaminação total, máx.	mg/kg	24,00
Metanol e/ou Etanol, máx. ^C	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. ^H	h	13

^A Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Deve-se observar o disposto no art. 1º desta Resolução.

^B Deve-se observar o disposto no art. 10 desta Resolução.

^C Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

^D Deve-se observar o disposto no art. 11 desta Resolução.

^E Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 16214 como referência.

^F Limites conforme Tabela II a serem atendidos na região/UF de destino do produto adquirido.

^G Em caso de disputa, deve ser utilizado o método ASTM D6584 como referência.

^H Limite não aplicável na distribuição, devendo ser observado o disposto no art. 8º.

Fonte: Adaptado de ANP (2023).

3. Metodologia

3.1. Matéria-prima

Para a realização deste estudo, a matéria-prima utilizada foi o óleo de cártamo bruto adquirido na empresa Gran Oils (óleos especiais), localizada em São Paulo.

A amostra foi doada pela Professora Rosângela da Silva Leonardo, que atuou no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.2. Caracterização físico-química do óleo bruto de Cártamo

O óleo bruto de cártamo foi caracterizado de acordo com as técnicas descritas a seguir:

3.2.1. Índice de acidez

O teor de acidez se refere à quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo e é uma medida de extrema importância para avaliar a qualidade e estabilidade. O índice é expresso em termos de mg de ácido graxo livre por grama de óleo (mg KOH/g). O método mais comum para a determinação é a titulação ácido-base, usando uma solução de hidróxido de potássio para neutralizar ácidos graxos livres no óleo.

Nestes ensaios, foi utilizado um erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 2,0 g de cada amostra do óleo de cártamo com 50 mL de isopropanol e um indicador ácido-base (fenolftaleína).

A amostra foi solubilizada e titulada com hidróxido de potássio 0,1 M até observação da cor rosa claro, persistente por no mínimo 15 segundos. O branco foi feito adicionando todos os reagentes, exceto o óleo de cártamo, sendo anotado o volume titulado.

3.2.2. Índice de saponificação

O índice de saponificação representa a quantidade de hidróxido necessária para saponificar um grama de uma substância oleosa. Em termos práticos, ele é expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por grama de amostra. O método para determinar esse índice se baseia na reação de saponificação, em que um éster (como óleos ou gorduras) reage com uma base (geralmente NaOH ou KOH) para formar sabão e glicerol.

Do ponto de vista de caracterização de óleos, esse índice possui como objetivo indicar a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo massa molar presentes na amostra, uma vez que os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais hidróxido para a saponificação. Então, o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos.

O procedimento para determinação desse índice consiste em adicionar em um erlenmeyer uma amostra do óleo junto a uma solução alcoólica de KOH. Essa solução é submetida a aquecimento usando um condensador de refluxo por 1 h.

Após resfriamento, é adicionado um indicador (fenolftaleína), de modo que a solução atinja uma coloração rosa muito forte. Então, ocorre a titulação com HCl, até que a coloração rosa desapareça.

3.2.3. Perfil lipídico

Fornece informações detalhadas sobre a composição dos ácidos graxos presentes na amostra, o que é essencial para avaliar a qualidade e adequação do óleo para a aplicação desejada.

Os ácidos graxos são os principais componentes dos triglicerídeos (gorduras e óleos), que consistem em uma cadeia longa de carbono com um grupo carboxila na extremidade. A análise envolve a separação, identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes na amostra.

Para realizar a análise do perfil lipídico a amostra, obtida na determinação do teor lipídico, foi submetida à reação de metanólise, conforme metodologia descrita por Yoo (2010), com modificações.

- 1) Foram pesados em frasco fechado 5,0 g de amostra lipídica. Em seguida, foi realizada a saponificação com 50 mL de solução saturada de KOH-CH₃OH (potassa alcoólica) à 75 °C por 20 min em Banho Maria Nova ética.
- 2) Depois a amostra foi submetida a metanólise com 50 mL da solução metanol com 5% HCl à 75 °C por 20 min. Estas etapas foram realizadas em frasco fechado para evitar evaporação.
- 3) Seguidamente, a fase contendo os ácidos graxos foi separada com a adição de 15 mL de água destilada e 10 mL de hexano P.A.
- 4) Após formação de uma fase única, a solução foi passada para um funil de separação. No funil, após cerca de 15 min, a fase aquosa (mais pesada) foi descartada e a fase orgânica (mais leve) foi recolhida.
- 5) Foram adicionados 300 µL de Heptano P.A à amostra e foi agitada manualmente até homogeneização e em seguida eluída em cromatógrafo gasoso (CG).

3.2.4. Cromatografia em camada delgada

A cromatografia em camada delgada é uma técnica usada para separar e identificar compostos em uma mistura. No caso de análise de óleos, é utilizado para determinação das famílias lipídicas presentes na amostra analisada. A análise se baseia na comparação do fator de retenção da amostra na placa, com classes lipídicas específicas, que já possuem um fator de retenção conhecido para o mesmo procedimento.

O procedimento utilizado foi o mesmo adotado em Corrêa (2024):

Na identificação das classes lipídicas de interesse, presentes nos extratos, utilizou-se o método modificado de cromatografia em camada delgada (CCD) (inglês: Thin Layer Chromatography, TLC). Nessa análise 0,001 g da fração lipídica extraída foram dissolvidos em 600 μL de clorofórmio. O equivalente a 0,03 μL da solução foi aplicada em uma placa de sílica gel 60 TLC (Merck) com auxílio de uma pipeta automática. Para garantir uma separação eficiente e obter bandas agudas de lipídeos apolares, a separação foi realizada conforme descrito a seguir. Primeiro, utilizou-se na separação dos lipídios a mistura de solventes composta por éter de petróleo / éter dietílico / ácido acético (70:30:2) (v/v), até atingir 2/3 da altura da placa de sílica (7 cm). Depois de secar a placa, a separação continua na mesma direção usando a mistura de solventes composta por éter de petróleo / éter dietílico (100:2) (v/v) até atingir o topo da placa (9 cm) (Corrêa, 2024, p. 37).

O modelo da placa está representado na Figura 7.

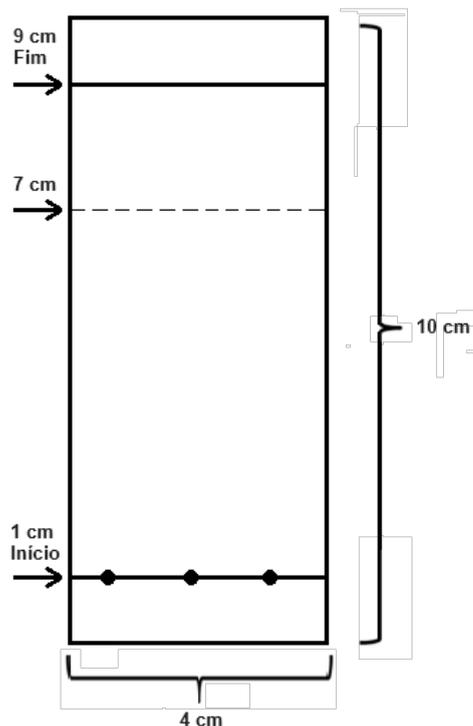


Figura 7: Exemplo de marcação da placa TLC 4X10 cm.

A placa cromatográfica após eluição foi revelada com vapor de iodo e o fator de retenção das manchas dos padrões e dos componentes das amostras foi determinado.

O mesmo procedimento foi realizado com amostras óleo de soja e ácido oleico, para fins de comparação de resultados.

3.2.5. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é obtida por meio de análise no equipamento Rancimat®, que se baseia em um método acelerado de oxidação (por meio de aquecimento e inserção de oxigênio na amostra), que mede o tempo de indução até que ocorra uma rápida oxidação da amostra. Esse tempo que a amostra leva para a oxidação, que é medida por meio da condutividade da água associada à amostra, é a medida da estabilidade oxidativa.

3.2.6. Espectroscopia do infravermelho

Na espectroscopia de infravermelho, a amostra de óleo é irradiada com luz infravermelha, e as moléculas do óleo absorvem essa radiação em comprimentos de onda específicos. Essas absorções correspondem às vibrações das ligações

químicas das moléculas. Cada tipo de ligação e grupo funcional no óleo produz um padrão de absorção distinto, conhecido como espectro infravermelho. Analisando esse espectro, é possível identificar os diversos componentes presentes no óleo analisado.

O óleo de cártamo foi analisado por espectroscopia de infravermelho, utilizando equipamento da marca Shimadzu – IR PRESTIGE-21. O espectro foi obtido na faixa de 4000 – 500 cm^{-1} com resolução de 1 cm usando 64 varreduras.

3.2.7. Teor de água

Para aferir o teor de água (umidade) foi utilizado o Método Karl Fischer, que consiste na titulação de uma amostra diluída, geralmente em metanol, com o reagente Karl Fischer (uma solução contendo amina, iodo e dióxido de enxofre). O iodo e o dióxido de enxofre são consumidos em razão da presença de água, possibilitando que a medição seja realizada e relacionada com o teor de água na amostra analisada. Todo o processo de leitura até o ponto final da titulação é detectado pelo eletrodo presente na amostra.

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidrosopicidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento. (LÔBO et al., 2009, p.09).

De acordo com a Resolução 920/2023 da ANP o teor de água máximo permitido para biodiesel é de 200 mg/kg, como exposto na Tabela 2.

3.3. Pré-tratamento e refino do óleo

Devido ao elevado índice de acidez presente em óleos vegetais, se faz necessário o refino do óleo. Caso contrário, há o risco de ocorrer reação de saponificação durante a reação para produção do biodiesel, o que dificultaria a separação do composto de interesse posteriormente. Além disso, o índice de saponificação do óleo também indica se ele é suscetível a essa reação, caso não ocorra o refino.

De acordo com os limites estabelecidos pelas usinas de biodiesel que utilizam a tecnologia de transesterificação, o índice de acidez máximo permitido para óleos vegetais utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel é de 1,5% mg KOH/g (miligramas de hidróxido de potássio por grama de óleo) em reatores bateladas e 0,1% mg KOH/g em reatores contínuos. Portanto, foi considerado importante a etapa de refino do óleo para obter um melhor resultado no produto final, visto que os índices de acidez e saponificação (explicitados em 4.1.1. e 4.1.2.) estavam acima dos valores recomendados.

O procedimento utilizado para o refino do óleo consiste em cinco etapas: na acidificação, neutralização, separação, lavagem e secagem do óleo.

Para a etapa de acidificação, foram adicionados 0,2 g de ácido fosfórico a um béquer e, em seguida, 100 g de óleo de cártamo bruto. Foi realizado o aquecimento até 85 °C e a agitação da amostra por 15 minutos.

Na etapa de neutralização, uma solução contendo 50 mL de água destilada e 8,3 g de hidróxido de sódio foi adicionada ao produto da etapa de acidificação. A solução permaneceu em aquecimento a 65 °C e vagarosa agitação por mais 15 minutos.

Para a etapa de separação o produto foi centrifugado a 3500 rpm por 15 minutos e a fase rica em água e glicerina foi separada.

Em seguida, o óleo foi lavado com água aquecida a 60 °C e transferido para um funil de separação. Esse processo de lavagem foi realizado 3 vezes consecutivas, até atingir o pH neutro.

Na etapa de secagem, que tem o objetivo de retirar a umidade absorvida durante a lavagem, o óleo foi aquecido a 110 °C até que não fosse mais observada a turbidez.

Após a realização dos processos de acidificação, neutralização, separação, lavagem e secagem do óleo, observou-se que o mesmo ainda se encontrava turvo, significando que ainda havia presença de água no óleo. Por isso, optou-se por realizar uma nova secagem com Na₂SO₄. Foram pesadas 210 g de óleo e adicionou-se uma proporção de 1% em relação à massa do óleo de sulfato de sódio

anidro. Após isto, o óleo foi novamente aquecido a, aproximadamente, 110 °C e filtrado.

3.4. Metodologia usada na produção do biodiesel

A metodologia utilizada será a reação de transesterificação, que consiste na reação dos triglicerídeos do óleo com álcool, resultando em biodiesel e glicerol. Após o processo de refino do óleo explicitado anteriormente, foram pesadas 30,0 g de óleo e adicionadas a ele uma solução de metóxido de potássio. Para esta solução de metóxido pesou-se 0,6 g (2%*m/m*) de hidróxido de potássio (KOH) em relação à massa do óleo e, 6,0 g de metanol em razão molar de 1:6 (óleo/álcool) para garantir o excesso de CH₃OH favorecendo a formação dos ésteres.

A reação de transesterificação foi realizada em um condensador de refluxo onde foram variados os parâmetros de temperatura e tempo de reação de acordo com a matriz de experimentos apresentada na tabela 4:

Tabela 4: Condições reacionais realizadas.

Pontos	Temperatura	Tempo de reação
Ponto 0	60 °C	60 min
Ponto 1	70 °C	40 min
Ponto 2	70 °C	80 min
Ponto 3	50 °C	40 min
Ponto 4	50 °C	80 min

A fim de explicitar a importância da etapa de refino na produção de biodiesel, o combustível foi produzido pela mesma rota, utilizando tanto o óleo de cártamo refinado quanto o não refinado, ou seja, no total foram realizados 10 pontos de acordo com a matriz de experimentos da tabela acima.

A adição do metóxido de potássio ao óleo de cártamo foi realizada após o óleo atingir a temperatura especificada em cada ponto. Após completo o tempo de reação, a mistura foi transferida para um funil de separação para que houvesse a

decantação e separação das fases. Após 30 min de repouso, foram observadas duas fases e então, separada a fase rica em glicerina da fase rica em ésteres metílicos.

A fim de purificar o biodiesel, foi feita a lavagem da fase com água destilada em um volume 3 vezes maior do que o do biodiesel. Após este processo e repouso de 24 h das amostras percebeu-se que elas ainda se encontravam turvas, demonstrando uma possível presença de água e glicerina. Por isso, foi realizado um processo de aquecimento em estufa das amostras e, posteriormente, a centrifugação.

Depois de completa a produção, as amostras foram separadas para a realização das análises de caracterização dos combustíveis produzidos.

3.5. Caracterização físico-química do biodiesel produzido

3.5.1. Teor de Ésteres (cromatografia gasosa)

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro importante para a determinação da qualidade do biodiesel produzido e é previsto pela Resolução nº 920/2023 da ANP, onde a porcentagem mínima exigida é de 96,5%. Para a realização da análise, a norma europeia EN 14103 é utilizada como referência. Nela, a massa dos ésteres é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência e ela é feita pela injeção da amostra líquida, em injetor com programação de temperatura e coluna polar, fase estacionária de polietilenoglicol (DBWax, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm).

3.5.2. Glicerídeos (cromatografia gasosa)

A glicerina é um subproduto da reação de transesterificação, o que pode atrapalhar significativamente o rendimento do combustível. Por isso, a determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de produção do biodiesel e do próprio processo de combustão. “Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel” (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009, p.1599).

A glicerina combinada (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos) é proveniente da reação incompleta dos glicerídeos, logo, este é um importante parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a eficiência da conversão de óleo, utilizado como matéria-prima, em biodiesel. Ela pode ser calculada a partir das concentrações de mono-, di- e triglicerídeos, aplicando-se fatores de conversões individuais baseados na massa molar média dos ácidos graxos que participam da composição da matéria prima.

A sua determinação dos glicerídeos é realizada através dos métodos cromatográficos estabelecidos pelas normas europeias EN ISO 14105 e EN ISO 14106.

3.5.3. Estabilidade oxidativa (Rancimat)

Por ser um combustível derivado de óleo, o biodiesel está sujeito à oxidação. Fatores como temperatura, condições de armazenamento e a presença de metais e peróxidos podem acelerar esse processo, afetando diretamente a qualidade do combustível. Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, são realizados testes de oxidação acelerada, como o teste Rancimat. Este segue a metodologia estabelecida pela Norma Europeia (EN 14112), que determina que a estabilidade oxidativa do biodiesel deve ser avaliada a uma temperatura de 110 °C, exigindo um tempo mínimo de 6 h para o aparecimento de produtos primários de oxidação (Morais, 2012).

Neste método, as amostras de biodiesel são mantidas em um vaso de reação, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar por onde os compostos formados pelo oxidação são transportados até um outro recipiente contendo água deionizada. No processo começam a se formar os peróxidos, principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel e, em seguida, são formados compostos orgânicos voláteis. Essa caracterização é relevante para avaliar as condições adequadas de armazenamento do biodiesel, garantindo sua qualidade e longevidade.

3.5.4. Cromatografia em camada delgada

Foi realizado o mesmo procedimento descrito no t3pico 3.2.4. por3m com todas as amostras de biodiesel produzidas. Al3m disso, foi realizado o mesmo procedimento com biodiesel comercial, para fins de compara33o de resultados.

3.5.5. Teor de 3gua

Foi realizado o mesmo procedimento descrito no t3pico 3.2.5. por3m com todas as amostras de biodiesel produzidas.

4. Resultados e Discuss3o

4.1. Caracteriza33o f3sico-qu3mica do 3leo bruto de C3rtamo

4.1.1. 3ndice de Acidez

Para o c3lculo do 3ndice foi utilizada a seguinte f3rmula:

$$I.A. = \frac{2*(vol. amostra - vol. branco)*56,01*conc. KOH (fator corre33o)}{massa amostra}$$

A solu33o de KOH usada possu3a concentra33o de 0,0727 mol/L. Foram realizadas as titula33es com aproximadamente 2,0 g de 3leo e o volume m3dio de KOH utilizado foi de 1,7 mL. Na titula33o do branco o volume observado foi de 1,3 mL.

Sendo assim, o c3lculo realizado foi:

$$I.A. = \frac{2*(1,7 - 1,3)*56,01*0,0727}{2,0633} = 1,5788 \text{ mg KOH/g}$$

Esse valor 3 considerado alto e, este 3ndice est3 diretamente ligado com o rendimento da rea33o de transesterifica33o, onde para valores acima de 2,0 mg KOH/g, o 3leo 3 impr3prio para a produ33o de biodiesel utilizando cat3lise alcalina. Assim, este foi um dos par3metros considerados relevantes para a ado33o da etapa de refino do 3leo.

4.1.2. 3ndice de Saponifica33o

Para o c3lculo do 3ndice usamos a seguinte express3o:

$$I.S. = \frac{(vol. branco - vol. titula33o)*56,01*conc. KOH (fator corre33o)}{massa amostra}$$

A solução de KOH usada possuía concentração de 0,5030 mol/L. Foram realizadas as titulações com 2,0282 g de óleo em média e o volume médio de HCl utilizado foi de 9,2660 mL. Na titulação do branco o volume observado foi de 22,5 mL.

Então, aplicando os valores encontrados na fórmula acima:

$$\text{I.S.} = \frac{(22,5 - 9,266) * 56,01 * 0,503}{2,0282} = 183,83 \text{ mg KOH}$$

O valor encontrado está um pouco abaixo do encontrado na literatura, citado no tópico 2.3, e isso é um aspecto positivo da amostra utilizada, uma vez que quanto maior o índice de saponificação, maior a tendência de ocorrer reações indesejáveis durante a transesterificação.

4.1.3. Cromatografia em camada delgada (CCD)

Após concluído o procedimento foi tirada uma foto da placa e utilizado o programa Image Master Total Lab versão 1.11 para quantificação das classes lipídicas.

Foto da placa lipídica após procedimento e interpretação de resultados demonstrados nas Figura 8 e 9.

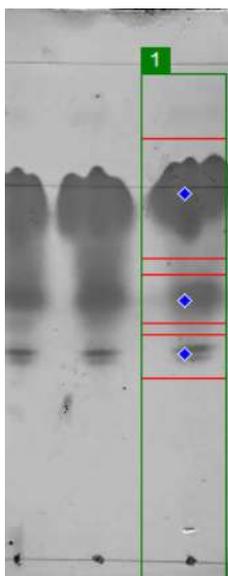


Figura 8: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de cártamo bruto.

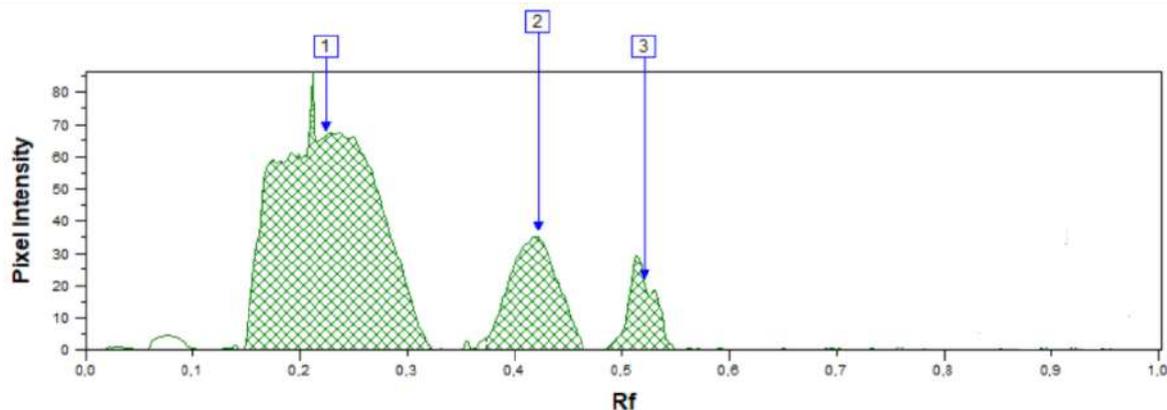


Figura 9: Gráfico com cromatograma feito a partir de amostra de óleo de cártamo bruto.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Triacilglicerídeos
- 2 - Ácidos Graxos
- 3 - Diacilglicerídeos

Tabela 5: Classes lipídicas do óleo de cártamo bruto.

Composto	Área %
Triacilglicerídeos	75,61
Ácidos Graxos	17,20
Diacilglicerídeos	7,19

Ou seja, de acordo com a cromatografia em camada delgada, o óleo de cártamo bruto possui 75,61% de triacilglicerídeos, 17,20% de ácidos graxos e 7,19% de diacilglicerídeos.

Foi realizada também a CCD do óleo de soja comercial (Figuras 10 e 11) e do ácido oleico (Figuras 12 e 13).



Figura 10: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de soja.

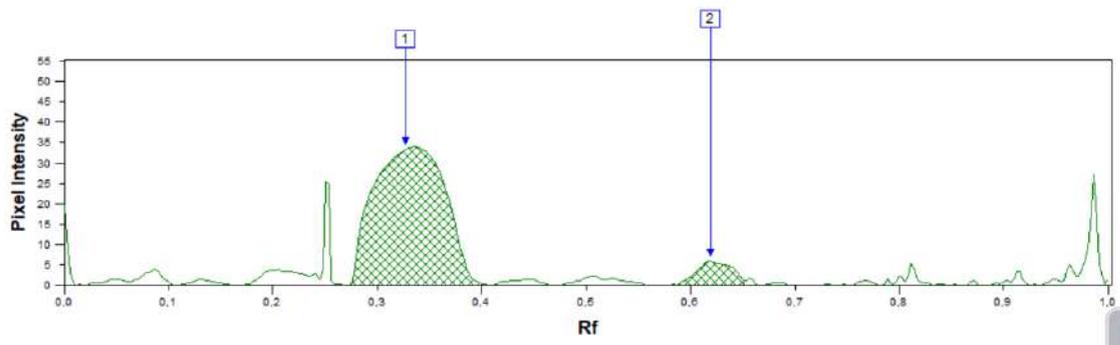


Figura 11: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra de óleo de soja.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

1 - Triacilglicerídeos

2 - Diacilglicerídeos

Tabela 6: Classes lipídicas da amostra de óleo de soja.

Composto	Área %	Fator de retenção
Triacilglicerídeos	91,99	0,327
Diacilglicerídeos	8,01	0,620

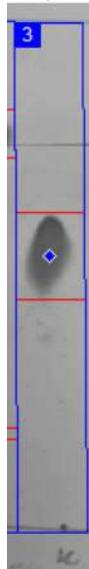


Figura 12: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de ácido oleico.

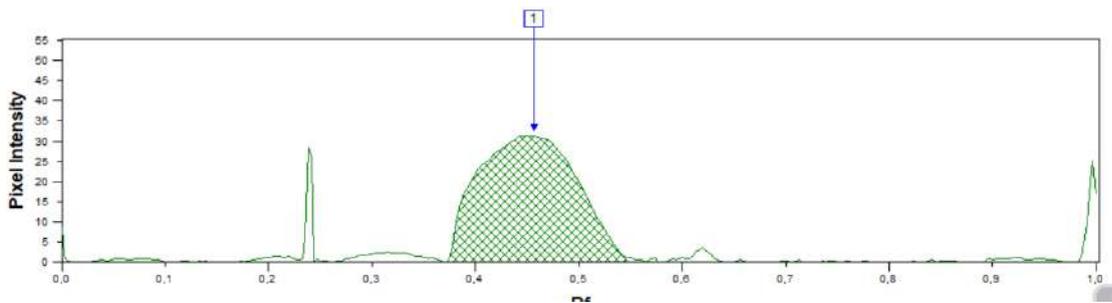


Figura 13: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra de ácido oleico.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

1 - Ácidos Graxos

Tabela 7: Classes lipídicas da amostra de ácido oleico.

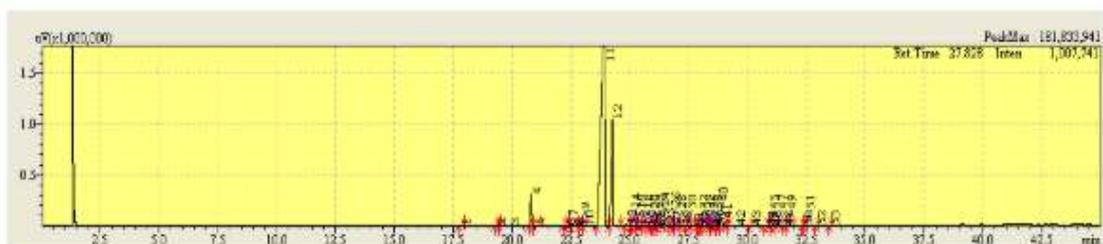
Composto	Área %	Fator de retenção
Ácidos Graxos	100	0,457

Temos outras manchas na placa, como indicado nos pontos com fator de retenção aproximadamente 0.25 e 0.98, porém os compostos com fator de retenção conhecidos que estão sendo comparados nas placas deste método não possuem esses fatores, então foram desconsiderados. Com isso, a área ocupada pela mancha referente ao ácido graxo representa aproximadamente 100% da área.

Ao comparar o óleo de cártamo bruto com o óleo de soja, vemos que o teor de triacilglicerídeos do óleo de soja é maior do que o do óleo de cártamo e por isso, uma possível reação para obtenção de biodiesel com óleo de cártamo pode ter um rendimento menor se comparado ao óleo de soja, já que temos menor concentração do reagente da reação de transesterificação. O refino do óleo pode aumentar o teor de triacilglicerídeos, melhorando o rendimento da reação. Quanto ao ácido oleico, vemos o mesmo fator de retenção (em torno de 0,45) do ponto 2 da cromatografia do óleo de cártamo bruto, o que reforça a presença majoritária desse composto, como foi visto também no perfil lipídico, no tópico 4.1.4.

4.1.4. Perfil Lipídico

Após a cromatografia gasosa, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 14.



Ácidos Graxos	OC Composição (%)
Ácido Pentadecanóico (C15:0)	0,0182
Ácido Pentadecanóico (C15:1)	0,0081
Ácido Palmítico (C16:0)	0,0008
Ácido Palmitoléico (C16:1)	3,4666
Ácido Heptadecanóico (C17:0)	0,0955
Ácido Heptadecenóico (C17:1)	0,0346
Ácido Esteárico (C18:0)	0,0537
Ácido Oleico (C18:1)	77,3260
Ácido Linoleico (C18:2)	15,7396
Ácido Linolênico (C18:3)	0,2206
Ácido Heneicosanóico (C21:0)	0,0031
Ácido Gadolínico C20:1	0,6317
Ácido Eicosanóico (C20:2)	0,0009
Ácido Eicosanóico (C20:3)	0,0072
Ácido Araquidônico (C20:4)	0,0371
Ácido Eicosapentanóico (C20:5)	0,0881
Ácido Behênico (C22:0)	0,0072
Ácido Erucico (C22:1)	1,2155
Ácido Docosadienóico (C22:2)	0,0159
Ácido Docosahexaenoato (C22:6)	0,0181
Ácido Tricosanóico (C23:0)	0,0011
Ácido Lignocérico (C24:0)	0,9863
Ácido Nervônico C24:1	0,0242
Saturados	1,1659
Insaturados	98,8341
Monoinsaturados	82,7066
Diinsaturados	15,7564
Triinsaturados	0,2278
Poliinsaturados	0,1433

Figura 14: Perfil de ácidos graxos do óleo de cártamo bruto.

Fonte: Cromatografia gasosa.

Esse resultado significa que o óleo é composto por ácidos graxos:

- 82,71% monoinsaturados
- 15,76% diinsaturados

- 0,23% triinsaturados
- 0,14% poliinsaturados

Um ponto relevante desse resultado é que dentre os ácidos graxos presentes no óleo de cártamo, o predominante foi ácido oleico. Diferente do óleo de soja, que possui a composição predominante de ácido linoleico, como apresentado na Tabela 2 deste trabalho. Ou seja, o óleo de cártamo possui menos insaturações quando comparado ao óleo de soja, que é a principal matéria-prima usada atualmente para fabricação de biodiesel.

4.1.5. Estabilidade Oxidativa

Foi realizado o experimento em duplicata com o óleo bruto de Cártamo a 110 °C e um fluxo de ar de 10 L/h e foi obtido um tempo médio de estabilidade oxidativa de 5,73 h como pode ser observado nas Figuras 15 e 16.

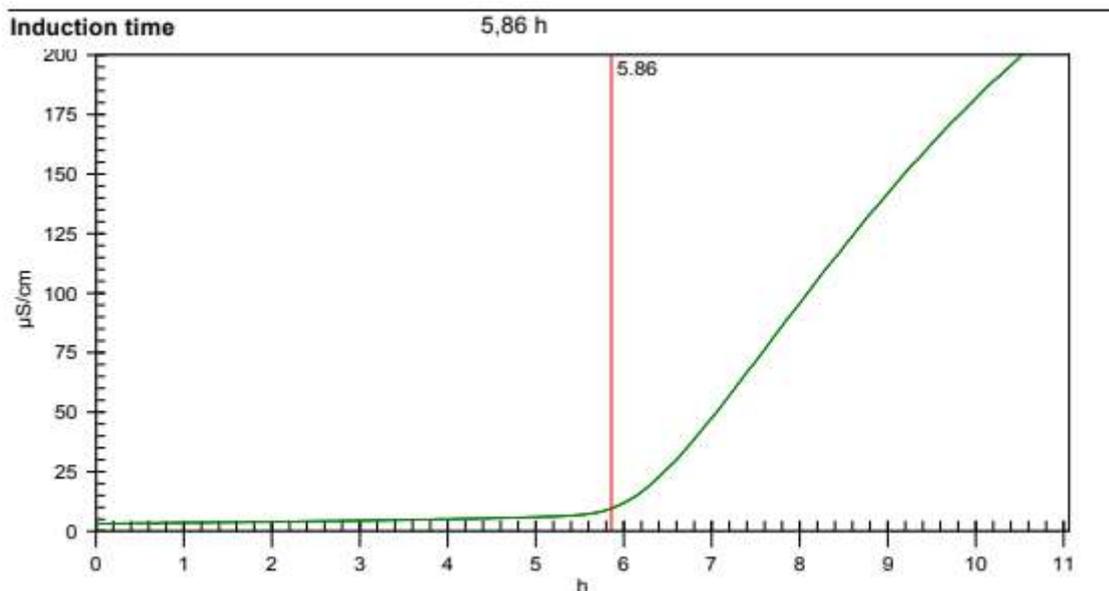


Figura 15: Gráfico de tempo de indução do óleo de cártamo bruto - Primeiro ensaio.

Fonte: Metrohm Rancimat.

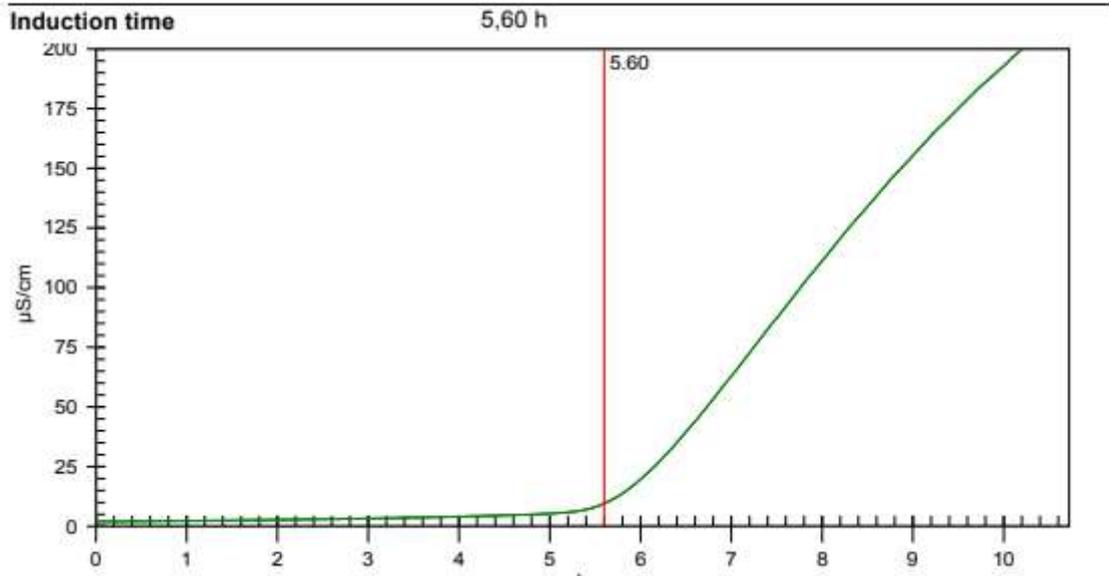


Figura 16: Gráfico de tempo de indução do óleo de cártamo bruto - Segundo ensaio.

Fonte: Metrohm Rancimat.

Esse tempo de oxidação é coerente com a composição do óleo de cártamo, uma vez que a molécula é majoritariamente composto por ácido oleico, como visto no tópico 4.1.3, que é uma molécula que possui menos insaturações do que o ácido linoleico. Como a oxidação ocorre nas insaturações da molécula, quando temos menos insaturações deve apresentar uma estabilidade oxidativa maior.

4.1.6. Espectroscopia do infravermelho

O óleo de cártamo foi analisado por espectroscopia de infravermelho, e foi obtido o seguinte espectro de infravermelho (Figura 17):

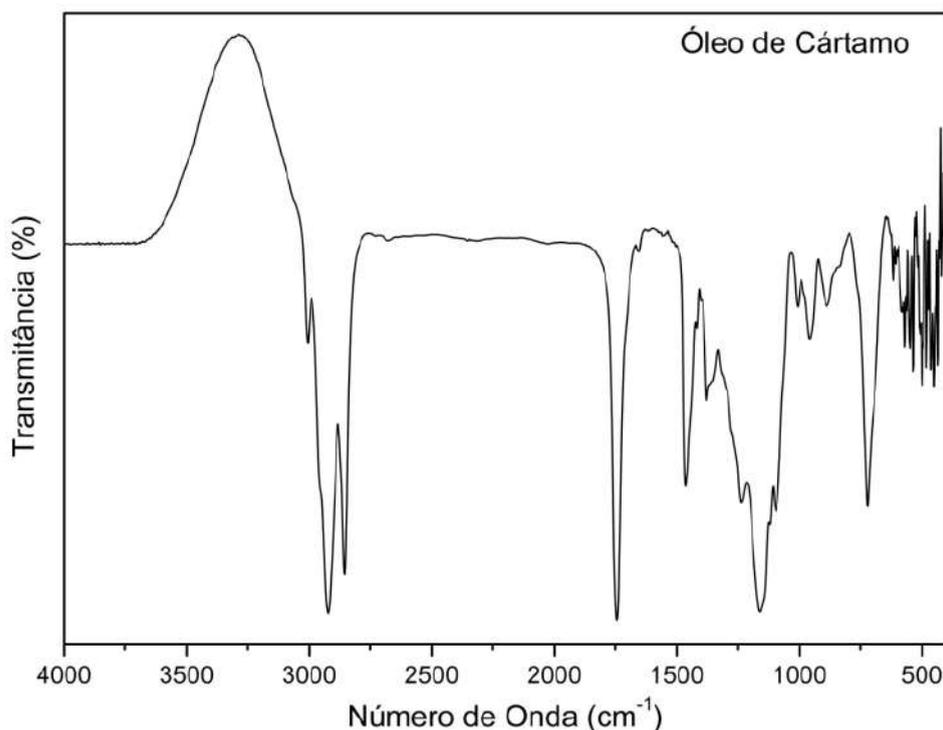


Figura 17: Espectro de infravermelho.

Fonte: Espectroscopia de infravermelho.

Na região entre $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, uma banda larga e intensa pode ser atribuída às vibrações de estiramento O-H, possivelmente indicando a presença de traços de umidade ou peróxidos. As bandas na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ são típicas das vibrações de estiramento C-H de grupos alquila, indicando cadeias longas de hidrocarbonetos, comuns em triacilglicerídeos. A banda em torno de 1740 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento C=O de ésteres, confirmando a presença de triacilglicerídeos no óleo. Além disso, a banda em 1650 cm^{-1} pode ser associada às vibrações de estiramento C=C em ligações duplas, indicando ácidos graxos insaturados. Por fim, as bandas entre $1500\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ e $1230\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$ correspondem às deformações angulares de grupos CH_2 e CH_3 e estiramentos C-O de ésteres, respectivamente.

Esses resultados reforçam o resultado encontrado na cromatografia em camada delgada, indicando a presença de triacilglicerídeos e ácidos graxos no óleo.

4.1.7. Teor de água

O teor de água obtido pelo método de Karl Fischer, seguindo a norma ASTM D6304/20, foi de $0,07\%$ m/m (728 mg/kg).

De acordo com valores obtidos por Mihaela et al., 2013, o teor de água para o óleo de cártamo é entre 420 e 370 mg/kg, dependendo da forma de extração do óleo. Por isso, o valor encontrado é bem elevado e pode ser prejudicial na hora da produção do biodiesel.

4.2.Comparação das características do óleo de soja com o óleo bruto de Cártamo

Os resultados das análises realizadas para o óleo de cártamo bruto estão descritos no tópico 4.1. A tabela abaixo foi construída com os parâmetros obtidos para o óleo neste trabalho e, os valores para o óleo de soja foram retirados de Mihaela et al., 2013.

Tabela 8: Comparação de parâmetros físico-químicos entre o óleo de soja e o óleo de cártamo bruto.

Parâmetro	Óleo de cártamo bruto	Óleo de Soja Degomado
Índice de Acidez	1,5788 mg KOH/g	0,42 mg KOH/g
Teor de água	728 mg/kg	460 mg/kg
Monosaturados	82,7%	22,70%
Polinsaturados	0,1433%	53,10%
Saturados	1,1659%	24,20%

Fonte: Adaptado de MIHAELA et al., 2013.

Como os valores citados para o óleo de soja são para o óleo refinado, eles tendem a possuir valores mais satisfatórios quando comparados ao óleo de cártamo bruto analisado. O alto índice de acidez e teor de água podem ser reduzidos por meio do processo de refino do óleo. Já uma vantagem do óleo de cártamo é que a presença majoritária de monosaturados favorece a sua estabilidade.

4.3.Rota de produção do biodiesel pelo óleo de cártamo

4.3.1. Refino do óleo

Como foi apontado no tópico 3.3. deste trabalho, após todo o processo de refino observou-se que o óleo ainda se encontrava um pouco turvo e, por isso, foi realizada uma segunda secagem. As Figuras 18 e 19 revelam a diferença na turbidez do óleo antes e depois do novo processo.



Figura 18: Óleo ainda turvo antes da nova secagem.



Figura 19: Óleo refinado após a filtração.

Após o refino, obtivemos cerca de 167,26g de óleo, o que representa um rendimento de 55,75% comparando com a massa inicial de óleo, que foi de 300g. Dadas as condições em laboratório, principalmente a filtração utilizando papel, é esperada essa perda de massa significativa.

4.3.2. Caracterização do óleo refinado de Cártamo

4.3.2.1. Índice de Acidez

Na titulação do óleo refinado, a solução de KOH possuía concentração de 0,1004 mol/L. Foram realizadas as titulações com aproximadamente 2 g de óleo e o volume médio de KOH utilizado foi de 0,123 mL. Na titulação do branco o volume observado foi de 0,06 mL.

Sendo assim, conforme apresentado no tópico 4.1.1, o cálculo realizado para o índice de acidez foi:

$$I.A. = \frac{2 \cdot (0,123 - 0,06) \cdot 56,01 \cdot 0,1004}{2,05} = 0,3456 \text{ mg KOH/g}$$

4.3.2.2. Cromatografia em camada delgada

Após realizado o procedimento descrito no tópico 3.2.4, foi tirada uma foto da placa lipídica (Figura 20) e utilizado o programa Image Master Total Lab versão 1.11 para quantificação das classes lipídicas (Figura 21).

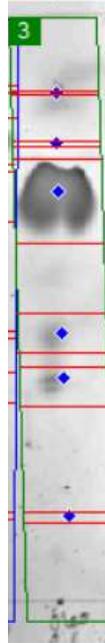


Figura 20: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de cártamo refinado.

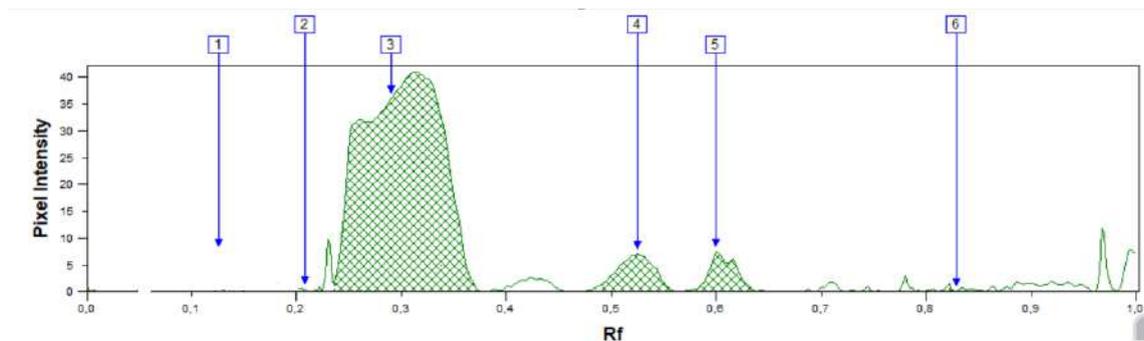


Figura 21: Gráfico com cromatograma feito a partir de amostra de óleo de cártamo refinado.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 9: Classes lipídicas do óleo de cártamo refinado.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	1,16	0,126
Éster Metílico	0,06	0,208
Triacilglicerídeos	87,01	0,290
Ácido Graxo	6,62	0,525
Diacilglicerídeos	4,94	0,600
Monoglicerídeos	6,21	0,829

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Ou seja, de acordo com a cromatografia em camada delgada, o óleo de cártamo refinado possui 1,22% de ésteres metílicos, 87,1% de triacilglicerídeos, 6,62% de ácidos graxos, 4,94% de diacilglicerídeos e 6,21% de monoglicerídeos.

Comparando com os valores obtidos para o óleo de cártamo bruto (75,61% de triacilglicerídeos, 17,20% de ácidos graxos e 7,19% de diacilglicerídeos) registrados no tópico 4.1.4, vemos que o teor de triacilglicerídeos do óleo refinado está maior, o que evidencia que o refino foi efetivo no sentido de aumentar a proporção do composto mais importante para a reação de transesterificação, que é o triacilglicerídeos.

Os percentuais de Éster Metílico e monoglicerídeos, que não apareceram a cromatografia com o óleo bruto indicam que pode ter ocorrido o início de uma reação de hidrólise do óleo durante o processo de refino, já que usamos água em algumas etapas do processo.

4.3.3. Produção do biodiesel

Foram produzidas no total 10 amostras de biodiesel de acordo com a matriz de experimentos exposta em 3.4. A matéria-prima de 5 amostras foi o óleo de cártamo não refinado e das outras 5 amostras foi o óleo refinado, de acordo com os pontos expostos na Tabela 10:

Tabela 10: Nomenclatura dos pontos realizados.

Pontos	Temperatura	Tempo de reação	Refino
1	70 °C	40 min	sem refino
2	70 °C	80 min	sem refino
3	50 °C	40 min	sem refino
4	50 °C	80 min	sem refino
5	60 °C	60 min	sem refino
6	60 °C	60 min	com refino
7	70 °C	40 min	com refino
8	70 °C	80 min	com refino
9	50 °C	40 min	com refino
10	50 °C	80 min	com refino

Os biodieseis foram produzidos em um condensador de refluxo (Figura 22) de acordo com as temperaturas e tempos de reação especificados na tabela acima e, posteriormente, colocados em funis de separação (Figura 23).



Figura 22: Sistema reacional utilizado na transesterificação.



Figura 23: Separação das fases ésteres e glicerina.

Após a produção, separação e lavagem com água destilada, as amostras encontravam-se turvas visualmente (Figura 24). Então, foi analisada a umidade de cada uma através de uma termobalança, e foram obtidos os seguintes valores:

Tabela 11: Valores obtidos para umidade das amostras de biodiesel.

Amostras	Temperatura/tempo	Umidade do Biodiesel %
Ponto 1	70 °C / 40 min	9,85
Ponto 2	70 °C / 80 min	2,54
Ponto 3	50 °C / 40 min	2,59
Ponto 4	50 °C / 80 min	2,23
Ponto 5	60 °C / 60 min	2,72
Ponto 6	60 °C / 60 min	4,34
Ponto 7	70 °C / 40 min	3,12
Ponto 8	70 °C / 80 min	8,54
Ponto 9	50 °C / 40 min	2,88
Ponto 10	50 °C / 80 min	3,55



Figura 24: Amostras de biodiesel após a produção.

Por isso, todas foram aquecidas e centrifugadas e um resíduo de glicerina foi separado das amostras e o resultado obtido, visualmente, foi satisfatório (Figura 25).



Figura 25: Amostras de biodiesel após secagem e nova separação.

Após esse processo, as amostras foram separadas para a realização das análises de caracterização físico-química e avaliação da qualidade do biodiesel produzido.

4.4. Caracterização físico-química do biodiesel produzido

4.4.1. Teor de ésteres (cromatografia gasosa)

A análise de teor de éteres foi realizada para todas as amostras de biodiesel e as seguintes porcentagens foram obtidas:

Tabela 12: Teor de ésteres das amostras.

Amostras	Temperatura/tempo	Porcentagem de éster %
Ponto 1	70 °C / 40 min	90,56
Ponto 2	70 °C / 80 min	92,89
Ponto 3	50 °C / 40 min	91,18
Ponto 4	50 °C / 80 min	92,81
Ponto 5	60 °C / 60 min	91,55
Ponto 6	60 °C / 60 min	97,68
Ponto 7	70 °C / 40 min	96,57
Ponto 8	70 °C / 80 min	96,74
Ponto 9	50 °C / 40 min	96,82
Ponto 10	50 °C / 80 min	98,41

A partir destes resultados pode-se observar que a média do teor de ésteres para os pontos sem refino (pontos 1 ao 5) foi 91,80% e, dos pontos com refino (pontos 6 a 10) foi 97,24%. Este resultado demonstra a efetividade do refino, fazendo com que os pontos sem o tratamento ficassem abaixo do mínimo exigido pela ANP e as amostras onde a matéria-prima foi refinada, os valores foram acima do parâmetro estabelecido (mín. 96,5% - especificação).

Para analisar os efeitos da temperatura e do tempo de reação na relação com o teor de ésteres, utilizamos o software "STATISTICA". Devido à falta de dados suficientes, não foi possível empregar um modelo estatístico mais completo nem obter o erro associado aos valores apresentados, o que limitou a profundidade da análise das variáveis. Dentro das faixas escolhidas, o software indicou que esses parâmetros não tiveram influência para a variável de resposta escolhida, provavelmente devido à baixa variação dos mesmos.

Nas figuras presentes no ANEXO A - Resultados de perfil de ésteres das amostras de Biodiesel são apresentados os perfis de ésteres obtidos.

A partir das informações desses perfis as amostras (desconsiderando valores abaixo de 1%) obtivemos a Tabela 13:

Tabela 13: Perfil de éster das amostras de biodiesel.

Amostra	Palmítico C16:0 (%)	Estearico C18:0 (%)	Oléico C18:1n9c (%)	Linoléico C18:2n6c (%)
1	3.64	3.23	74.03	16.97
2	3.56	3.20	74.16	17.01
3	3.57	3.21	74.31	16.95
4	3.84	3.14	72.77	16.73
5	3.45	3.20	74.31	16.93
6	3.39	3.20	74.54	16.76
7	3.42	3.22	74.53	16.68
8	3.42	3.21	74.54	16.70
9	3.50	3.25	74.33	16.72
10	3.41	3.20	74.44	16.87

Os perfis de ésteres apresentados demonstram que, para o biodiesel produzido a partir do óleo de cártamo o éster de ácido oleico é o mais predominante, assim como no óleo bruto.

4.4.2. Teor de glicerídeos (cromatografia gasosa)

Os valores obtidos para os testes realizados de glicerídeos foram:

Tabela 14: Resultados da cromatografia de glicerina total e livre.

Amostra	Glicerol Livre (%m/m)	Monoglicerídeo (%m/m)	Diacilglicerídeo (%m/m)	Triacilglicerídeo (%m/m)	Glicerina Total
Ponto 1	0,0017	0,9497	0,1147	0,0000	0,2648
Ponto 2	0,0061	0,3912	0,1415	0,0659	0,1354
Ponto 3	0,0001	0,8404	0,1219	0,0516	0,2414
Ponto 4	0,0041	0,7122	0,1853	0,0582	0,2223
Ponto 5	0,0002	1,0309	0,1099	0,1082	0,2950
Ponto 6	0,0103	0,4022	0,1739	0,0823	0,1490
Ponto 7	0,0004	0,8878	0,1191	0,1323	0,2620
Ponto 8	0,0028	0,7096	0,2071	0,1546	0,2336
Ponto 9	0,0048	0,6335	0,1536	0,0818	0,2004
Ponto 10	0,0096	0,4817	0,1628	0,1054	0,1696

De acordo com os valores obtidos, tanto os valores com refino e sem refino ficaram dentro dos parâmetros exigidos pela ANP, exceto pelos monoglicerídeos, que para as análises realizadas em sistema de batelada e para os equipamentos utilizados, é normal que a conversão não seja completa e restem um teor de monoglicerídeos maior do que o exigido.

4.4.3. Cromatografia em camada delgada (CCD)

Após concluído o procedimento, foram tiradas fotos das placas e utilizado o programa Image Master Total Lab versão 1.11 para quantificação das classes lipídicas. Os gráficos detalhados e imagens das placas estão presentes no ANEXO B - Resultados de Cromatografia em Camada Delgada das amostras de Biodiesel.

Os resultados encontrados na cromatografia para todas as amostras encontram-se consolidados na Tabela 15:

Tabela 15: Cromatografia em camada delgada com amostras de biodiesel

Amostra	Éster Metílico (%)	Triacilglicerídeos (%)	Ácido graxo (%)	Diacilglicerídeos (%)	Monoglicerídeos (%)
1	41,4	39,29	8,4	6,98	3,93
2	43,22	45,25	6,27	5,12	0,13
3	54,32	38,38	1,88	5,35	0,06
4	48,59	43,62	2,23	4,97	0,59
5	45,48	44,37	4,38	5,67	0,10
6	58,40	37,66	0,03	3,80	0,11
7	54,00	38,49	1,94	5,53	0,05
8	48,56	35,78	3,66	6,84	5,16
9	37,70	55,46	0,21	6,52	0,12
10	61,35	32,92	1,57	4,15	0,01

O ponto mais relevante dessa análise é o teor de éster metílico, que representa a proporção de moléculas de biodiesel formadas após a reação de transesterificação, enquanto o teor de triacilglicerídeos evidencia quanto dos triacilglicerídeos do óleo não reagiram. Os valores encontrados de éster metílico variaram entre 35,91% e 60,73%. Enquanto o teor de triacilglicerídeos variou entre 32,92% e 55,46%. É desejado o maior teor de éster metílico possível e o menor teor de triacilglicerídeos possível. O alto teor de triacilglicerídeos evidencia que o rendimento da reação de transesterificação não foi alto, uma vez que ainda temos teores altos de triacilglicerídeos. As condições reacionais utilizadas não proporcionaram um bom rendimento para a reação.

Comparando os resultados obtidos na CCD com a cromatografia gasosa (principalmente o teor de glicerídeos), vemos que o teor de triacilglicerídeos da CCD foi maior. Isso ocorreu porque a curva usada para a cromatografia gasosa é calibrada para coletar valores residuais de triacilglicerídeos, que é o esperado para o biodiesel. Então a CCD obteve valores de triacilglicerídeos mais fiéis à realidade das amostras.

A amostra de biodiesel com a melhor proporção nesse sentido foi o Ponto 10, que, como mencionado no tópico 4.3.3, teve um tempo reacional de 80 min, temperatura de reação de 50 °C e a matéria prima foi o óleo de cártamo refinado. Ainda que essa proporção não seja satisfatória, dentre as condições reacionais testadas, a com maior tempo de reação, menor temperatura e óleo refinado foi o que apresentou uma proporção melhor.

Foi realizada também a CCD do biodiesel padrão (Figuras 26 e 27).



Figura 26: Placa de cromatografia em camada delgada com amostra de óleo de soja.

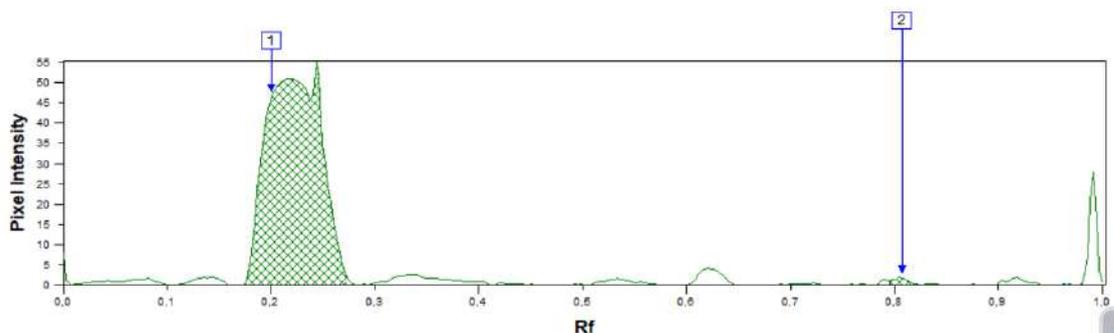


Figura 27: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra de óleo de soja.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

1 - Éster Metílico

2 - Monoglicerídeos

Tabela 16: Classes lipídicas da amostra de óleo de soja.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	99,06	0,201
Monoglicerídeos	0,94	0,807

O biodiesel padrão possui um percentual de éster metílico maior (aproximadamente o dobro) do que o encontrado nas amostras de biodiesel produzidas. Isso evidencia que o rendimento das reações realizadas não foi alto, pois a presença do éster indica a proporção de biodiesel produzido. Vemos que as condições reacionais utilizadas não forneceram um alto rendimento ao compararmos a proporção de triacilglicerídeos e éster metílico.

4.4.4. Teor de água

Os seguintes valores de teor de água foram encontrados para o biodiesel após o processo de secagem:

Tabela 17: Teor de água das amostras pelo método de Karl Fischer.

Amostra	mg/g	%
Ponto 1	801	0,08
Ponto 2	628	0,06
Ponto 3	777	0,08
Ponto 4	694	0,07
Ponto 5	831	0,08
Ponto 6	783	0,08
Ponto 7	771	0,08
Ponto 8	861	0,09
Ponto 9	604	0,06
Ponto 10	642	0,06

De acordo com esses valores, a secagem da amostra se mostrou uma etapa importante na produção do biodiesel, visto que a água afeta o produto em alguns aspectos negativos como a proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de armazenamento e também pode promover a hidrólise, resultando em ácidos graxos livres.

Apesar dos valores terem diminuído se comparados aos anteriores à secagem, eles ainda se encontram acima do exigido pela Resolução n° 920/2023 da ANP. Para que este valor seja próximo ao indicado na legislação é necessário a utilização de equipamentos mais adequados para a secagem, como um secador por pressão reduzida.

4.4.5. Estabilidade oxidativa (Rancimat)

Os gráficos obtidos através do equipamento Rancimat estão explicitados no ANEXO C - Resultados obtidos com a estabilidade oxidativa - Rancimat:

Consolidando os resultados encontrados para cada ponto obtemos a Tabela 18:

Tabela 18: Tempo de indução das amostras de biodiesel.

Amostra	Tempo de indução (h)
Ponto 1	-
Ponto 2	1,22
Ponto 3	1,47
Ponto 4	0,32
Ponto 5	1,71
Ponto 6	0,36
Ponto 7	1,5
Ponto 8	1,24
Ponto 9	0,41
Ponto 10	3,54

Os valores obtidos para a estabilidade oxidativa que cada um dos pontos não atingiram o limite mínimo delimitado pela ANP (13 horas), porém este inconveniente pode ser sanado com a adição de aditivos antioxidantes ao biodiesel, conferindo a ele uma maior estabilidade e resistência à oxidação. Além disso, os valores encontrados foram próximos aos valores de tempo de indução para biodiesel a partir do óleo de cártamo registrados em Medeiros (2011, p. 46), em que foi obtido um ponto de indução entre 1h e 3,6h.

Também percebeu-se que o ponto 1, realizado com o óleo não refinado, não gerou um gráfico satisfatório, resultando na ausência de um ponto de indução. Isso ocorreu porque a condutividade observada na amostra variou de forma linear com o tempo, resultando em uma curva sem ponto de inflexão. Isso pode ter ocorrido por algum problema na medição do equipamento ou alguma contaminação na amostra.

Vale ressaltar que o teor de água acima do recomendado pela ANP, evidenciado no tópico 4.4.4, pode ter influenciado no comportamento das curvas de tempo de indução fora do esperado para alguns pontos e também no baixo tempo de indução, já que a presença de água piora a estabilidade oxidativa da amostra.

4.5. Definição da rota tecnológica para produção de biodiesel

De acordo com as análises realizadas e a rota escolhida para a produção do biodiesel, a seguinte rota tecnológica é proposta para a produção em uma escala ampliada. A Figura 28 propõe a etapa de refino do óleo, conforme as etapas descritas no tópico 3.3.

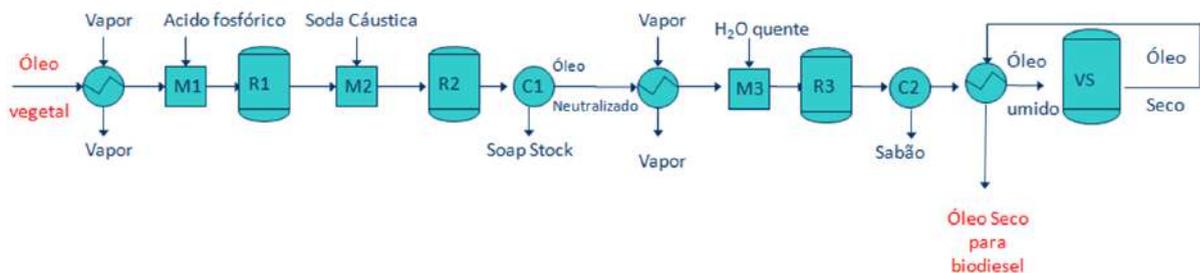


Figura 28: Proposição de rota de refinamento do óleo de cártamo bruto.

Fonte: CRUZ, Yordanka Reyes (2024).

Para as etapas de reação de transesterificação, lavagem, separação do óleo e recuperação dos reagentes utilizados, a rota proposta está exposta na Figura 29.

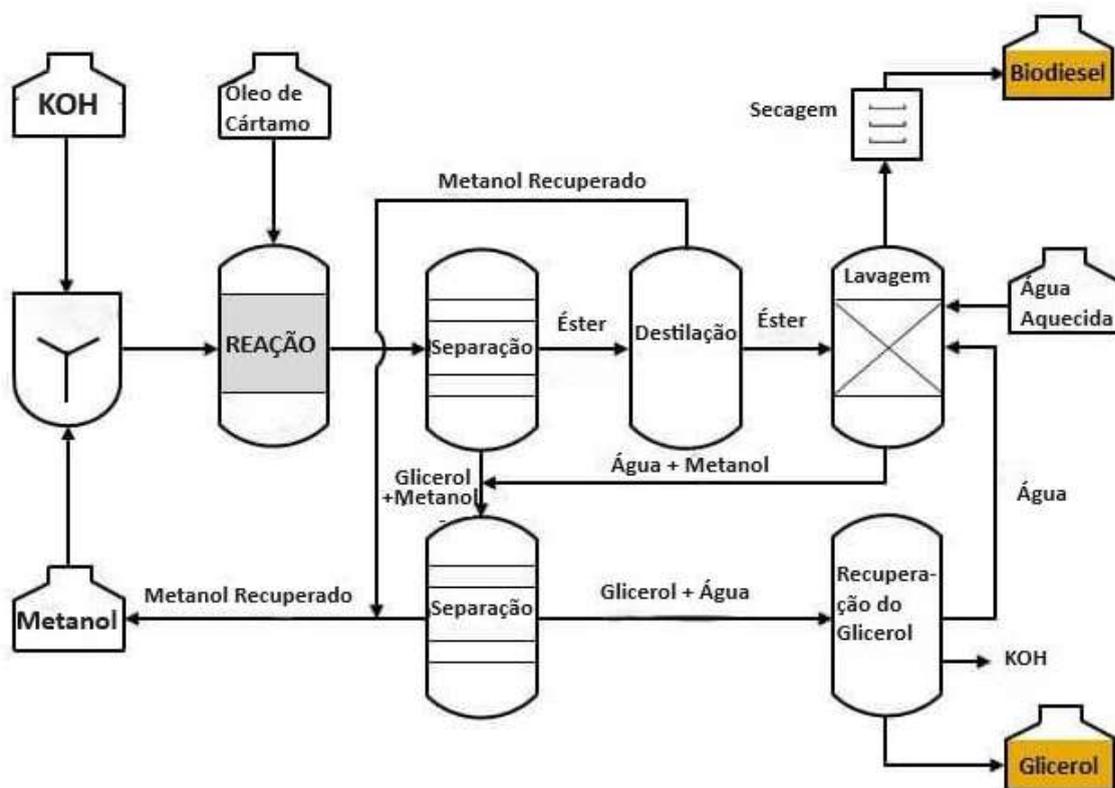


Figura 29: Proposição de rota de produção de biodiesel a partir do óleo de cártamo refinado.

Fonte: Adaptado de SUSTENARE (2024).

Como não foi possível avaliar estatisticamente o efeito do tempo de reação e da temperatura, as condições da reação escolhida para a proposição da rota foram 50 °C com um tempo de reação de 80 minutos, a menor temperatura utilizada e o maior tempo, visto que este ponto se mostrou mais satisfatório que os demais em algumas análises. Após a reação, a mistura passa por um tanque de separação, onde a fase de glicerol é separada da fase de ésteres. Esta parte de ésteres, segue para uma etapa de destilação para a recuperação de parte do metanol. Já a fase do glicerol segue para uma nova etapa de separação para recuperação de mais uma parte do metanol, utilizado novamente na reação, e do glicerol.

A fase rica em ésteres segue para a lavagem com água aquecida e, posteriormente, uma etapa de secagem por pressão reduzida para, finalmente, obter-se o biodiesel finalizado.

5. Conclusões

Neste trabalho foi proposta uma rota de produção do biodiesel através do óleo de cártamo, além da caracterização da matéria-prima, do produto e proposição

de rota tecnológica para produção do combustível. De acordo com o índice de acidez obtido no óleo de cártamo bruto (1,5788 mg KOH/g) identificou-se a necessidade de refino do mesmo para uma melhora na conversão do óleo pela reação de transesterificação, visto que se encontrava próximo a 2,0000 mg KOH/g, e nesse caso seria imprópria a produção de biodiesel via catálise alcalina. Após o refino, o índice de acidez do óleo encontrado foi de 0,3456 mg KOH/g, favorecendo o uso da transesterificação na conversão do produto. Apesar disso, o biodiesel também foi produzido com o óleo bruto para avaliação dos parâmetros físico-químicos.

O uso do óleo de cártamo como matéria-prima para o biodiesel é muito promissor, principalmente se comparado às características do óleo de soja. A estabilidade oxidativa de 5 h é um bom resultado para um óleo bruto e sem antioxidantes, além de o perfil lipídico ter detectado majoritariamente ácido oleico, o que confere maior estabilidade ao óleo.

Os resultados obtidos para o teor de ésteres destacaram a importância do refino do óleo de cártamo. Os valores desses parâmetros para os biodiesel produzidos com óleo não refinado ficaram abaixo do exigido pela Resolução nº 920/2023 da ANP e todos os que foram produzidos com o óleo refinado, ficaram acima.

A partir dos parâmetros avaliados, a amostra produzida com o óleo refinado, de menor temperatura (50 °C) e maior tempo de reação (80 min) se mostrou a mais promissora. Ainda assim, na cromatografia em camada delgada, foram identificados altos teores de triacilglicerídeos, o que evidencia que a reação não teve um bom rendimento. Então, ainda que os pontos mais satisfatórios tenham sido com menor temperatura e maior tempo de reação, todas as condições reacionais testadas não conferiram uma boa conversão à reação.

Por fim, foi proposta uma rota tecnológica, primeiramente para o refino do óleo e, posteriormente, a reação de transesterificação com etapas de separação, recuperação do álcool e do glicerol, lavagem da fase de ésteres e secagem por pressão reduzida.

6. Referências Bibliográficas

AL SURMI, N. Y.; EL DENGAWI, R. A. H.; KHALEFA, A. H.; YAHIA, N. Characteristics and oxidative stability of some safflower (*Carthamus Tinctorius L.*). *Journal of Nutrition & Food Sciences*, v. S14, p. 001, 2015. DOI: 10.4172/2155-9600.S14-001.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024>>. Acesso em: 30 jun. 2024.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>>. Acesso em: 30 jun. 2024.

ANP. **Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023**. Brasil, 2023. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelo-s-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>>. Acesso em: 01 mai. 2024.

BEEDLOW, Peter A.; TINGEY, David T.; PHILLIPS, Donald L.; HOGSETT, William E.; OLSZYK, David M. Rising atmospheric CO₂ and carbon sequestration in forests. *Frontiers in Ecology and the Environment*, Corvallis, OR, v. 2, n. 6, p. 315–322, 2004.

CORRÊA, Luísa Stephano Miranda Sampaio. *Extração e caracterização das proteínas, carboidratos, cinzas e lipídeos da biomassa de Scenedesmus sp.* 2019. Projeto Final de Curso (Graduação em química industrial) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

CRUZ, Yordanka Reyes. Refino de Óleos Vegetais. 2024. Apresentação de slides.

DEGANUTTI, Roberto; PALHACI, Maria do Carmo Jampaulo Plácido; ROSSI, Marco Antônio; TAVARES, Roberto; SANTOS, Claudemilson dos. Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada. Bauru: Faculdade de Arquitetura, Artes e Comunicação, UNESP, 2002.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química - EQ, 2007, p. 144, 2007.

GALANT, N. B. Melhoramento de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.). Acta Iguazu v.4, n.1, p. 14-25, 2015.

KHALID, Nauman; KHAN, Rao Sanallah; HUSSAIN, M. Iftikhar; FAROOQ, Muhammad; AHMAD, Asif; AHMED, Iftikhar. A comprehensive characterisation of safflower oil for its potential applications as a bioactive food ingredient - A review. Trends in Food Science & Technology, v. 66, p. 176-186, 2017. DOI: 10.1016/j.tifs.2017.06.009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. Acesso em: 29 de junho de 2024.

MATOS, A. S; CARNEIRO, F. A. E. **Qualidade do óleo fixo de *Carthamus tinctorius* L. durante o armazenamento.** 2019. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal da Grande Dourados, Mato Grosso do Sul, 2019.

MEDEIROS, Petruccio Tenório. **Viabilidade técnica do biodiesel metílico do óleo de duas variedades de *Carthamus tinctorius* L. como substituto do diesel de petróleo.** 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MIHAELA, P.; RATHBAUER, J.; NEGREA, M.; ZELLER, R. Perspectives of safflower oil as biodiesel source for South Eastern Europe (comparative study: Safflower, soybean and rapeseed). *Fuel*, v. 111, p. 114-119, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.012>>. Acesso em: 22 de junho de 2024.

Ministério de Minas e Energia (Brasil). **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB)**. Disponível em:

<<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/biodiesel/pnpb>>. Acesso em: 30 jun. 2024.

MORAIS, E. K. L. Estudo do óleo das sementes de *Carthamus tinctorius* L. para a produção de biodiesel. (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal, RN, 2012.

OLIVEIRA, A. J. A CULTURA DO CARTHAMUS TINCTORIUS L.:PRINCIPAIS USOS E VARIABILIDADE GENÉTICA. Research, Society and Development, [S.l.], v. 10, n. 2, e24810212683, 2021. ISSN 2525-3409. Acesso em: 28 de maio 2024.

OLIVEIRA, C. V. K. ANÁLISE DO CÁRTAMO COMO CULTURA ENERGÉTICA. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Energia e Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

PATRASCOIU, Mihaela; RATHBAUER, Josef; NEGREA, Monica; ZELLER, Rudolf. Perspectives of safflower oil as biodiesel source for South Eastern Europe: comparative study: Safflower, soybean and rapeseed. Fuel, v. 111, p. 114-119, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.012>. Acesso em: 24 jun. 2024.

PEREIRA, Gabrielle Macedo. **Carthamus tinctorius L.: armazenamento de sementes, viabilidade do óleo para biodiesel e da torta para alimentação animal**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PIRES, V. D. **Avaliação técnica e econômica de diferentes matérias-primas para produção de biodiesel**. 2022. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

HERDRICH, Norm. **Safflower Production Tips**. EB1890. Washington State University Cooperative Extension, 2001. Disponível em: <https://content.libraries.wsu.edu/index.php/utills/getfile/collection/cahnrs-arch/id/471/filename/8818182432004_eb1890.pdf>. Acesso em: 01 mai. 2024.

SANTOS, M. A. O. DESEMPENHO DE GENÓTIPOS DE CÁRTAMO EM FUNÇÃO DE ÉPOCAS DE SEMEADURA. Dissertação de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola - Universidade Federal de Mato Grosso, Rondonópolis, 2017.

SILVA, Carlos Jorge da. **Caracterização agrônômica e divergência genética de acessos de cártamo**. 2013. vii, 51 f. Tese (Doutorado em Ciências Agrônômicas) – Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2013.

SILVEIRA, M. A. **Energia renovável: biogás e biodiesel**. 2012. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Agrônômica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SUSTENARE. Como é o processo de produção de biodiesel? Disponível em: <https://www.sustenare.com.br/como-e-o-processo-de-producao-de-biodiesel/>. Acesso em: 02 jul. 2024.

Tecnal. Método Karl Fischer: o processo analítico mais usado para aferir o teor de água (umidade). Disponível em: https://tecnal.com.br/pt-BR/blog/46_metodo_karl_fischer_e_processo_analitico_mais_usado_para_aferir_o_teor_de_agua_umidade>. Acesso em: 03 jul. 2024.

Universidade Federal do Paraná (UFPR). Aula sobre Hidroesterificação. Disponível em: <https://palotina.ufpr.br/bioenergia/wp-content/uploads/sites/5/2016/07/Aula-Hidroesterifica%C3%A7%C3%A3o-Final.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2024.

ANEXOS

Anexo A

Resultados de perfil de ésteres das amostras de Biodiesel

Ponto 1:

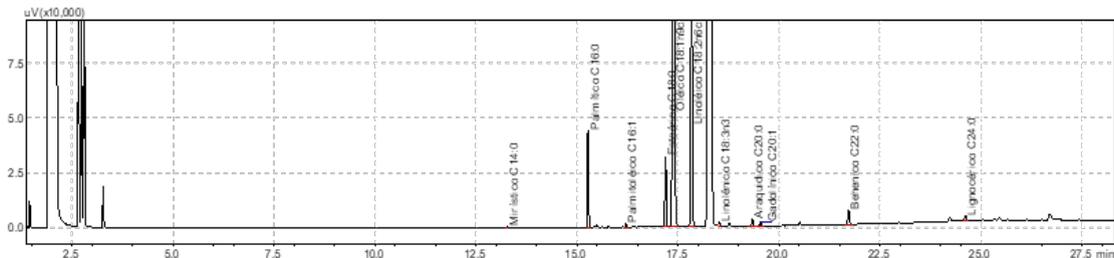


Figura 30: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 1.

Tabela 19: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 1.

Tempo		Área %
13.270	Mirístico C14:0	0.0337
15.272	Palmítico C16:0	3.6430
16.212	Palmitoléico C16:1	0.1690
17.196	Esteárico C18:0	3.2267
17.401	Oléico C18:1n9c	74.0282
17.837	Linoléico C18:2n6c	16.9741
18.519	Linolênico C18:3n3	0.1829
19.340	Araquídico C20:0	0.3822
19.549	Gadolínico C20:1	0.2092
21.726	Behênico C22:0	0.8176
24.613	Lignocérico C24:0	0.3335

Ponto 2:

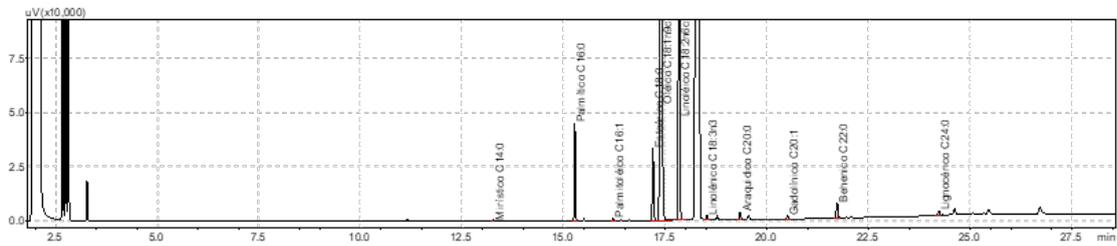


Figura 31: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 2.

Tabela 20: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 2.

Tempo		Área %
13.269	Mirístico C14:0	0.0355
15.271	Palmítico C16:0	3.5618
16.210	Palmitoléico C16:1	0.1215
17.195	Esteárico C18:0	3.1987
17.401	Oléico C18:1n9c	74.1599
17.836	Linoléico C18:2n6c	17.0134
18.516	Linolênico C18:3n3	0.2057
19.339	Araquídico C20:0	0.3799
20.507	Gadolínico C20:1	0.1643
21.723	Behenico C22:0	0.8605
24.233	Lignocérico C24:0	0.2989

Ponto 3:

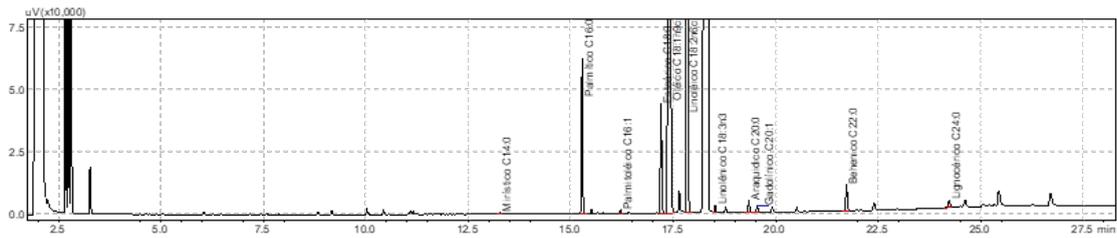


Figura 32: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 3.

Tabela 21: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 3.

Tempo		Área %
13.270	Mirístico C14:0	0.0576
15.273	Palmítico C16:0	3.5657
16.212	Palmitoléico C16:1	0.1006
17.200	Esteárico C18:0	3.2133
17.413	Oléico C18:1n9c	74.3135
17.840	Linoléico C18:2n6c	16.9458
19.338	Araquídico C20:0	0.3725
19.547	Gadolínico C20:1	0.2207
21.725	Behênico C22:0	0.8949
24.231	Lignocérico C24:0	0.3155

Ponto 4:

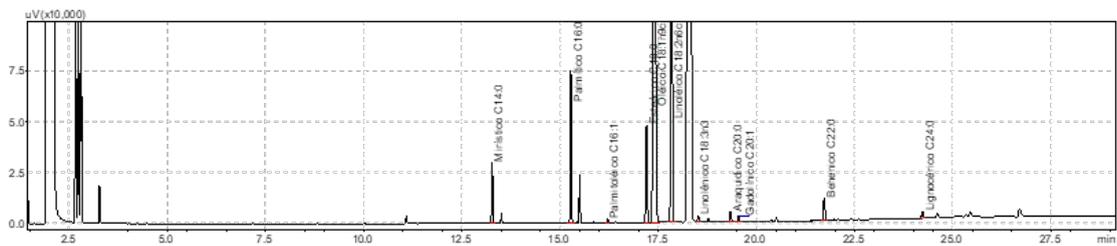


Figura 33: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 4.

Tabela 22: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 4.

Tempo		Área %
13.272	Mirístico C14:0	1.5058
15.274	Palmítico C16:0	3.8399
16.211	Palmitoléico C16:1	0.1131
17.202	Esteárico C18:0	3.1356
17.416	Oléico C18:1n9c	72.7723
17.843	Linoléico C18:2n6c	16.7296
18.519	Linolênico C18:3n3	0.1910
19.341	Araquídico C20:0	0.3504
19.548	Gadolínico C20:1	0.2124
21.724	Behenico C22:0	0.8524
24.233	Lignocérico C24:0	0.2985

Ponto 5:

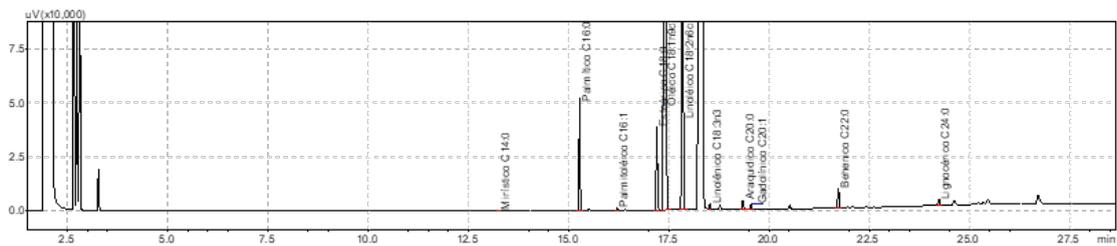


Figura 34: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 5.

Tabela 23: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 5.

Tempo		Área %
13.271	Mirístico C14:0	0.0291
15.274	Palmítico C16:0	3.4478
16.213	Palmitoléico C16:1	0.0916
17.201	Esteárico C18:0	3.2019
17.410	Oléico C18:1n9c	74.3096
17.842	Linoléico C18:2n6c	16.9260
18.522	Linolênico C18:3n3	0.1841
19.343	Araquídico C20:0	0.3796
19.551	Gadolínico C20:1	0.2212
21.728	Behênico C22:0	0.8842
24.237	Lignocérico C24:0	0.3247

Ponto 6:

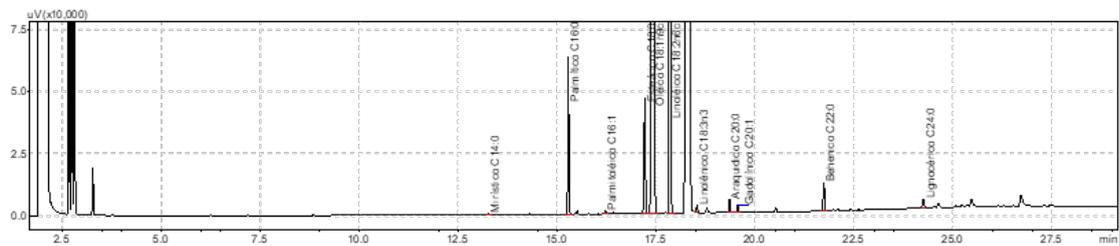


Figura 35: Composição biodiesel ponto 6.

Tabela 24: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 6.

Tempo		Área %
13.272	Mirístico C14:0	0.0314
15.276	Palmítico C16:0	3.3947
16.214	Palmitoléico C16:1	0.0820
17.205	Esteárico C18:0	3.2004
17.418	Oléico C18:1n9c	74.5405
17.845	Linoléico C18:2n6c	16.7672
18.523	Linolênico C18:3n3	0.1879
19.344	Araquídico C20:0	0.3618
19.552	Gadolínico C20:1	0.2208
21.729	Behenico C22:0	0.8865
24.238	Lignocérico C24:0	0.3269

Ponto 7:

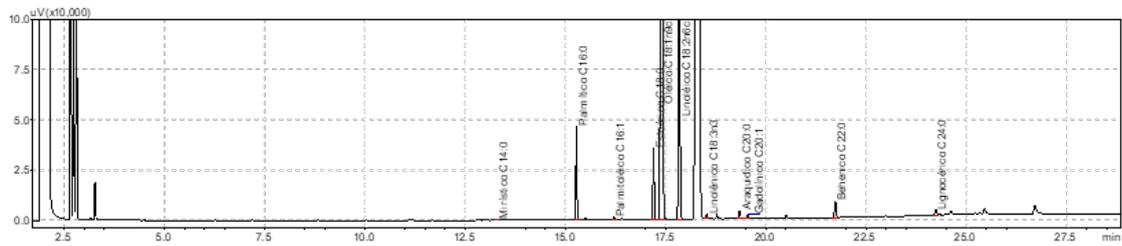


Figura 36: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 7.

Tabela 25: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 7.

Tempo		Área %
13.273	Mirístico C14:0	0.0295
15.275	Palmítico C16:0	3.4232
16.214	Palmitoléico C16:1	0.1059
17.200	Esteárico C18:0	3.2196
17.408	Oléico C18:1n9c	74.5290
17.840	Linoléico C18:2n6c	16.6767
18.524	Linolênico C18:3n3	0.1897
19.345	Araquídico C20:0	0.4007
19.552	Gadolínico C20:1	0.2204
21.730	Behênico C22:0	0.8869
24.238	Lignocérico C24:0	0.3184

Ponto 8:

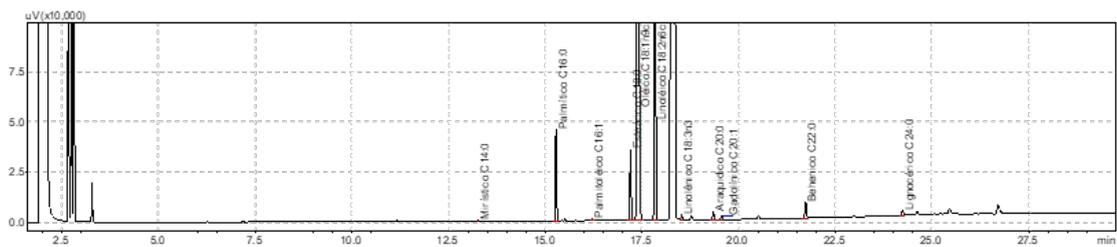


Figura 37: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 8.

Tabela 26: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 8.

Tempo		Área %
13.272	Mirístico C14:0	0.0294
15.275	Palmítico C16:0	3.4170
16.214	Palmitoléico C16:1	0.0998
17.200	Esteárico C18:0	3.2107
17.408	Oléico C18:1n9c	74.5397
17.840	Linoléico C18:2n6c	16.6956
18.523	Linolênico C18:3n3	0.1884
19.344	Araquídico C20:0	0.3957
19.552	Gadolínico C20:1	0.2248
21.730	Behênico C22:0	0.8797
24.237	Lignocérico C24:0	0.3193

Ponto 9:

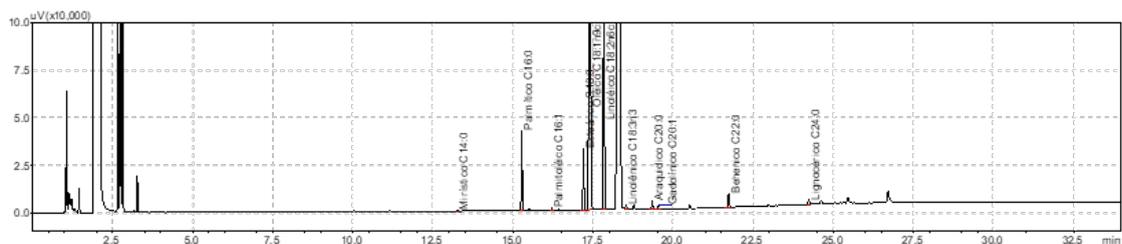


Figura 38: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 9.

Tabela 27: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 9.

Tempo		Área %
13.272	Mirístico C14:0	0.0253
15.275	Palmítico C16:0	3.5022
16.214	Palmitoléico C16:1	0.1241
17.198	Esteárico C18:0	3.2465
17.404	Oléico C18:1n9c	74.3284
17.839	Linoléico C18:2n6c	16.7180
18.524	Linolênico C18:3n3	0.1924
19.344	Araquídico C20:0	0.4242
19.552	Gadolínico C20:1	0.2196
21.728	Behênico C22:0	0.8922
24.236	Lignocérico C24:0	0.3272

Ponto 10:

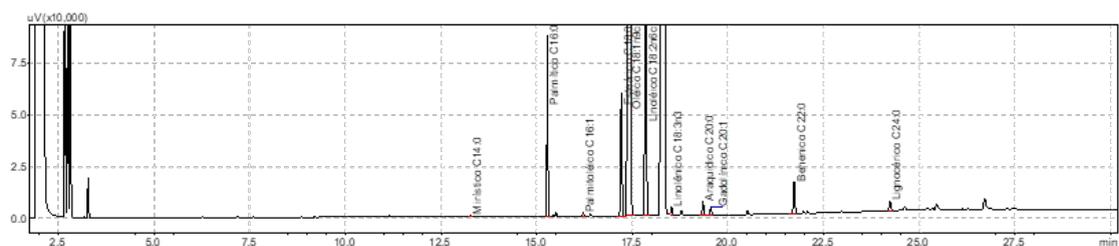


Figura 39: Perfil cromatográfico do biodiesel ponto 10.

Tabela 28: Resultados da cromatografia gasosa do biodiesel ponto 10.

Tempo		Área %
13.273	Mirístico C14:0	0.0323
15.277	Palmítico C16:0	3.4116
16.214	Palmitoléico C16:1	0.0716
17.211	Esteárico C18:0	3.2030
17.429	Oléico C18:1n9c	74.4364
17.850	Linoléico C18:2n6c	16.8687
18.523	Linolênico C18:3n3	0.1864
19.344	Araquídico C20:0	0.3482
19.551	Gadolínico C20:1	0.2232
21.728	Behênico C22:0	0.8941
24.235	Lignocérico C24:0	0.3245

Resultados de Cromatografia em Camada Delgada das amostras de Biodiesel

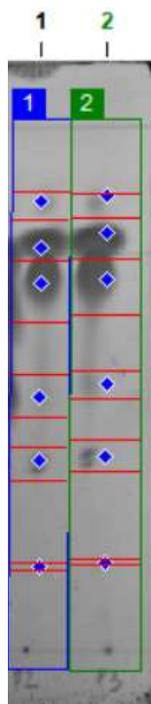


Figura 40: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P2 e P3.

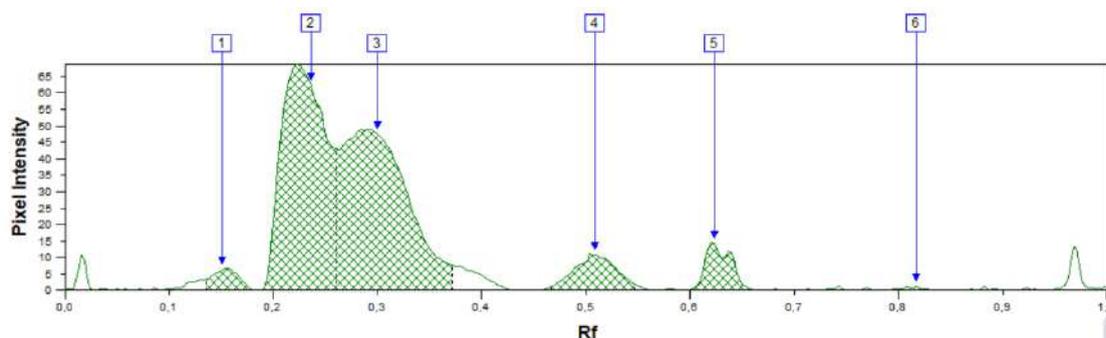


Figura 41: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P2.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 29: Classes lipídicas da amostra P2.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	2,45	0,151
Éster Metílico	40,77	0,236
Triacilglicerídeos	45,25	0,300
Ácido Graxo	6,27	0,509
Diacilglicerídeos	5,12	0,623
Monoglicerídeos	0,13	0,817

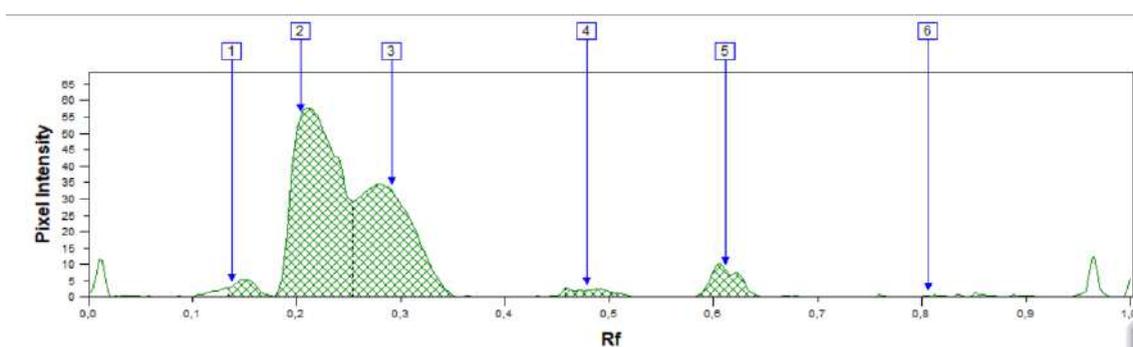


Figura 42: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P3.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 30: Classes lipídicas da amostra P3.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	2,54	0,138
Éster Metílico	51,78	0,204
Triacilglicerídeos	38,38	0,291
Ácido Graxo	1,88	0,479
Diacilglicerídeos	5,35	0,611
Monoglicerídeos	0,06	0,807

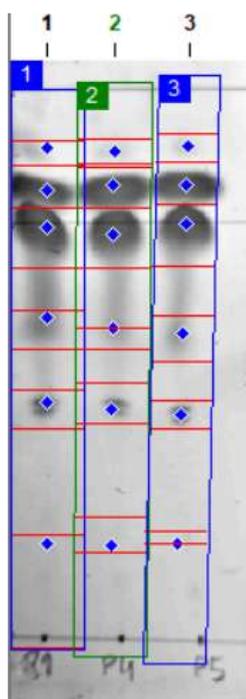


Figura 43: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P1, P4 e P5.

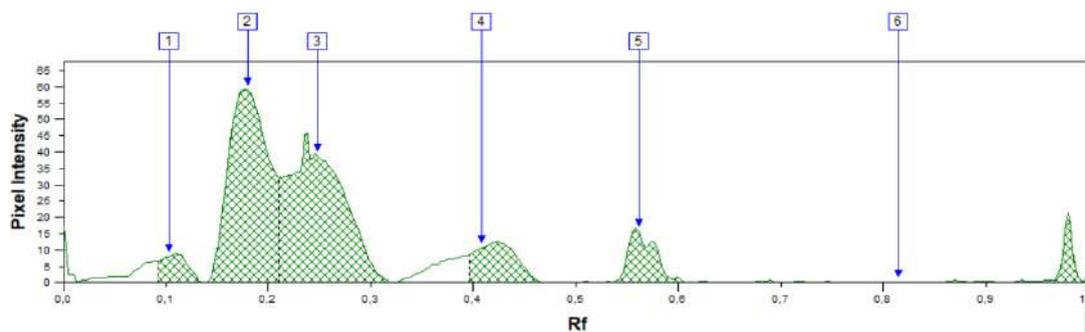


Figura 44: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P1.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 31: Classes lipídicas da amostra P1.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	3,80	0,103
Éster Metílico	37,60	0,180
Triacilglicerídeos	39,29	0,248
Ácido Graxo	8,40	0,409
Diacilglicerídeos	6,98	0,561
Monoglicerídeos	3,93	0,815

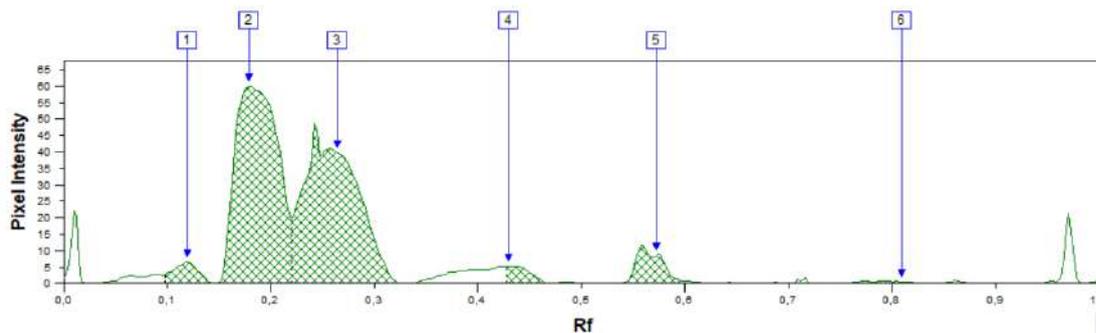


Figura 45: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P4.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 32: Classes lipídicas da amostra P4.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	2,96	0,120
Éster Metílico	45,63	0,178
Triacilglicerídeos	43,62	0,264
Ácido Graxo	2,23	0,430
Diacilglicerídeos	4,97	0,572
Monoglicerídeos	0,59	0,809

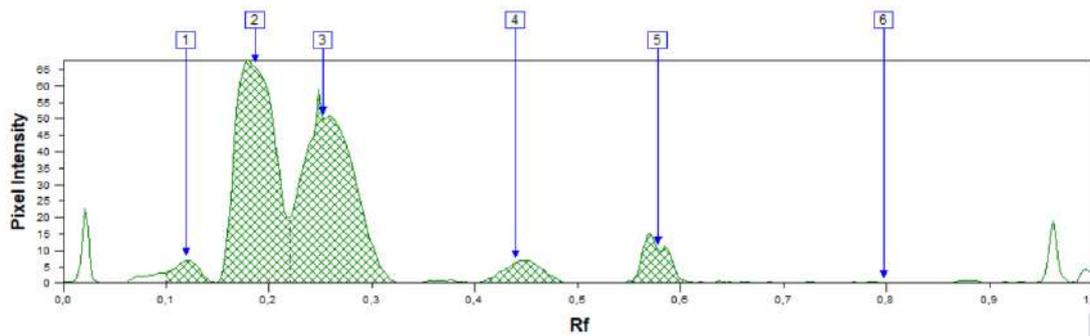


Figura 46: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P5.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 33: Classes lipídicas da amostra P5.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	2,91	0,119
Éster Metílico	42,57	0,186
Triacilglicerídeos	44,37	0,253
Ácido Graxo	4,38	0,439
Diacilglicerídeos	5,67	0,578
Monoglicerídeos	0,10	0,797

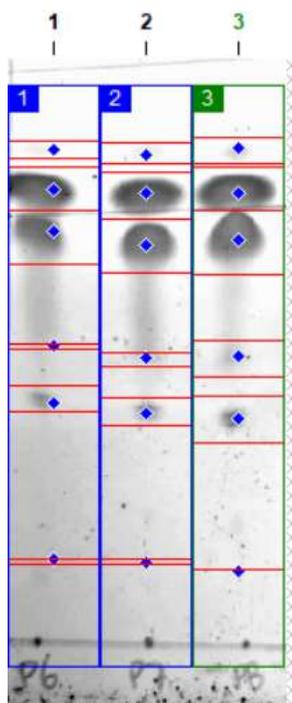


Figura 47: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P6, P7 e P8.

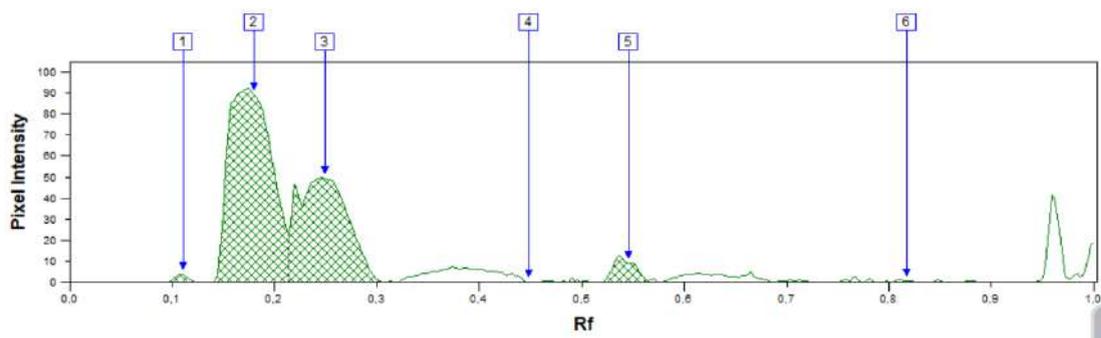


Figura 48: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P6.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 34: Classes lipídicas da amostra P6.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	0,73	0,111
Éster Metílico	57,67	0,180
Triacilglicerídeos	37,66	0,249
Ácido Graxo	0,03	0,449
Diacilglicerídeos	3,80	0,546
Monoglicerídeos	0,11	0,817

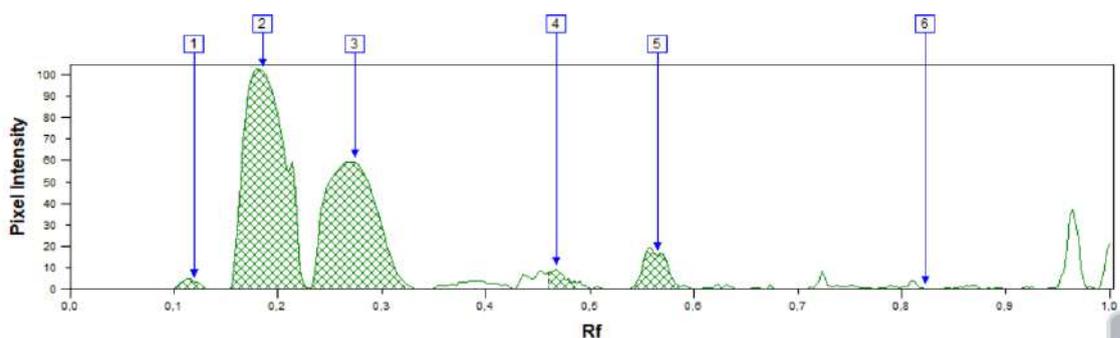


Figura 49: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P7.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 35: Classes lipídicas da amostra P7.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	1,04	0,119
Éster Metílico	52,96	0,186
Triacilglicerídeos	38,49	0,274
Ácido Graxo	1,94	0,468
Diacilglicerídeos	5,53	0,565
Monoglicerídeos	0,05	0,823

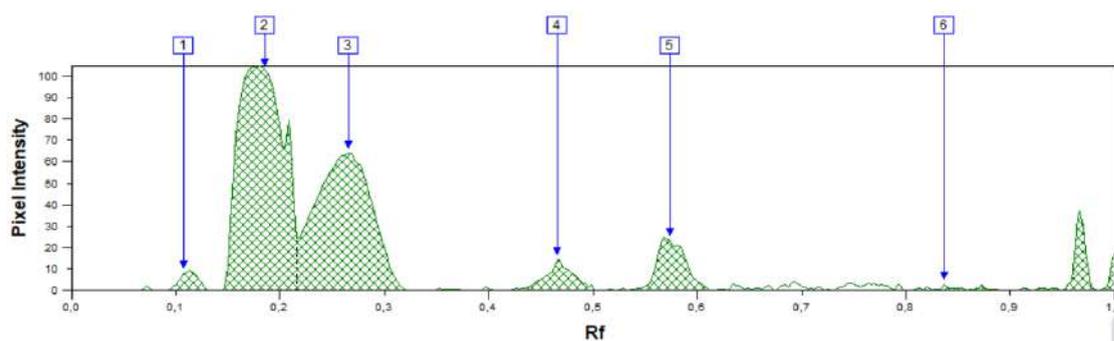


Figura 50: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P8.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 36: Classes lipídicas da amostra P8.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	1,67	0,108
Éster Metílico	46,89	0,186
Triacilglicerídeos	35,78	0,266
Ácido Graxo	3,66	0,465
Diacilglicerídeos	6,84	0,573
Monoglicerídeos	5,16	0,837

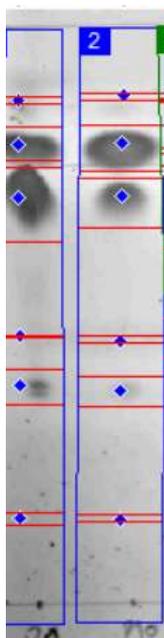


Figura 51: Placa de cromatografia em camada delgada com amostras P9 e P10.

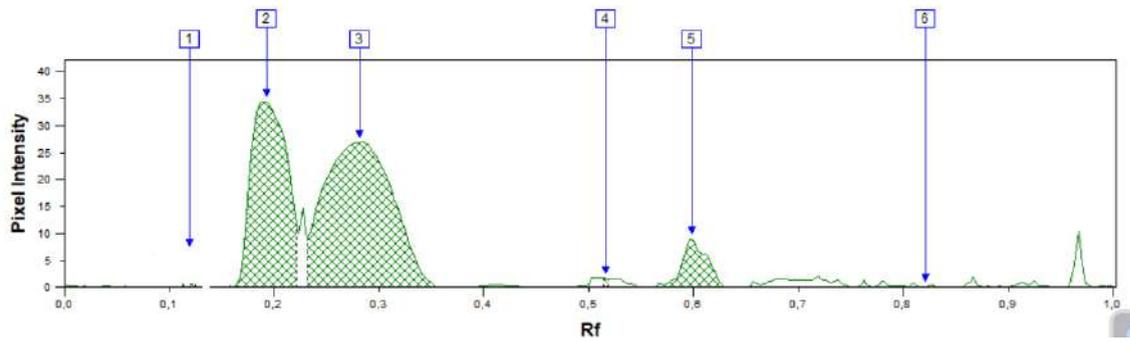


Figura 52: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P9.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 37: Classes lipídicas da amostra P9.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	1,79	0,120
Éster Metílico	35,91	0,192
Triacilglicerídeos	55,46	0,282
Ácido Graxo	0,21	0,516
Diacilglicerídeos	6,52	0,599
Monoglicerídeos	0,12	0,822

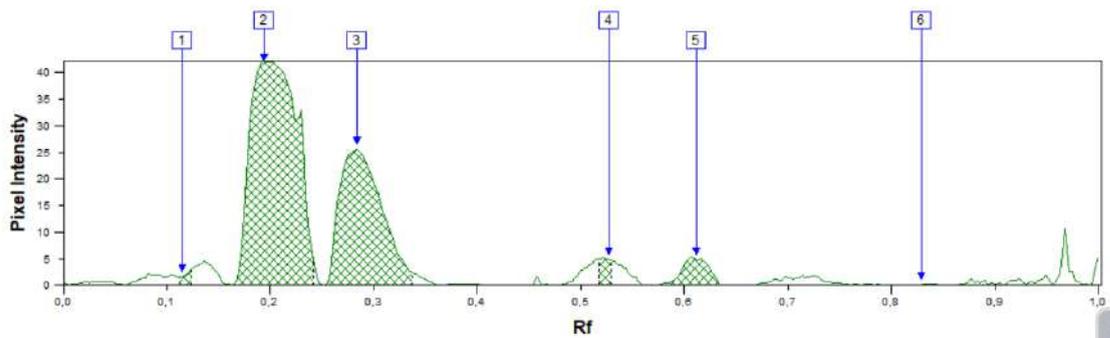


Figura 53: Gráfico com cromatograma feito a partir da amostra P10.

Fonte: Master Total Lab versão 1.11.

Onde:

- 1 - Éster Metílico
- 2 - Éster Metílico
- 3 - Triacilglicerídeos
- 4 - Ácido Graxo
- 5 - Diacilglicerídeos
- 6 - Monoglicerídeos

Tabela 38: Classes lipídicas da amostra P10.

Composto	Área %	Fator de retenção
Éster Metílico	0,62	0,115
Éster Metílico	60,73	0,194
Triacilglicerídeos	32,92	0,283
Ácido Graxo	1,57	0,527
Diacilglicerídeos	4,15	0,611
Monoglicerídeos	0,01	0,829

ANEXO C

Resultados da Estabilidade Oxidativa - Rancimat

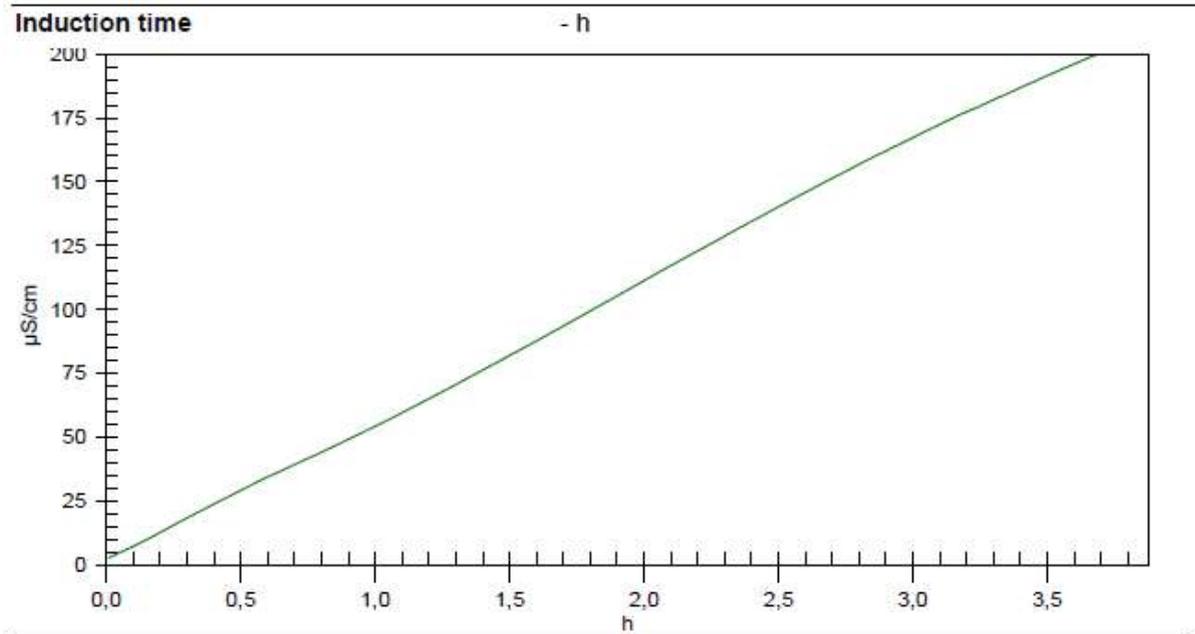


Figura 54: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 1.

Fonte: Metrohm Rancimat.

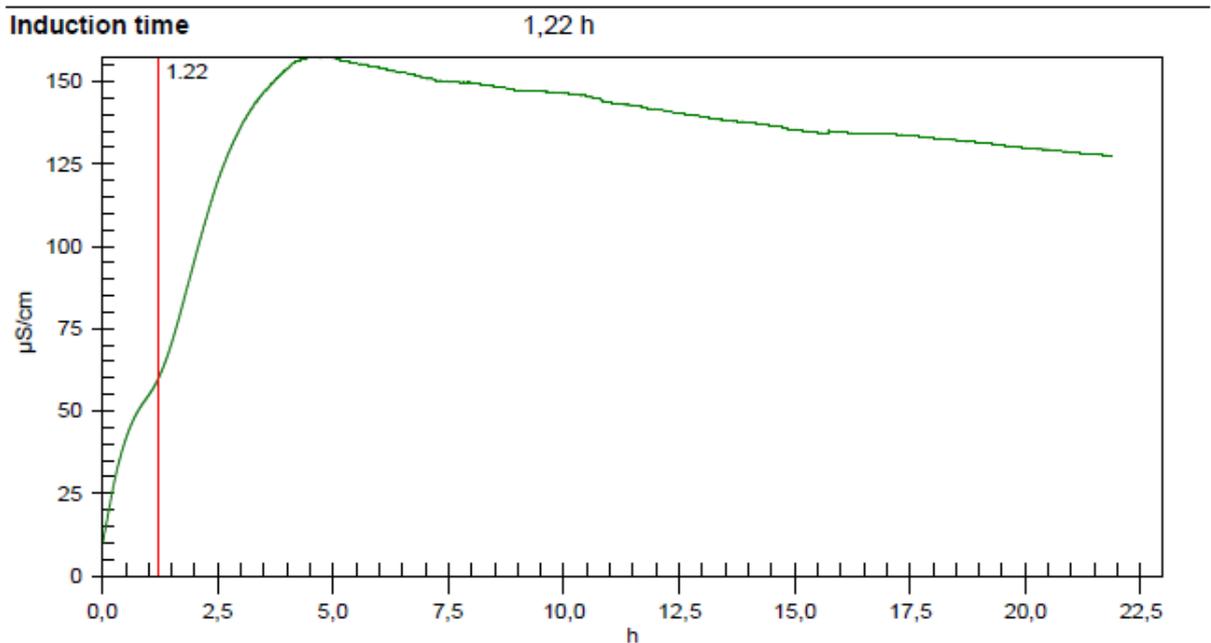


Figura 55: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 2.

Fonte: Metrohm Rancimat.

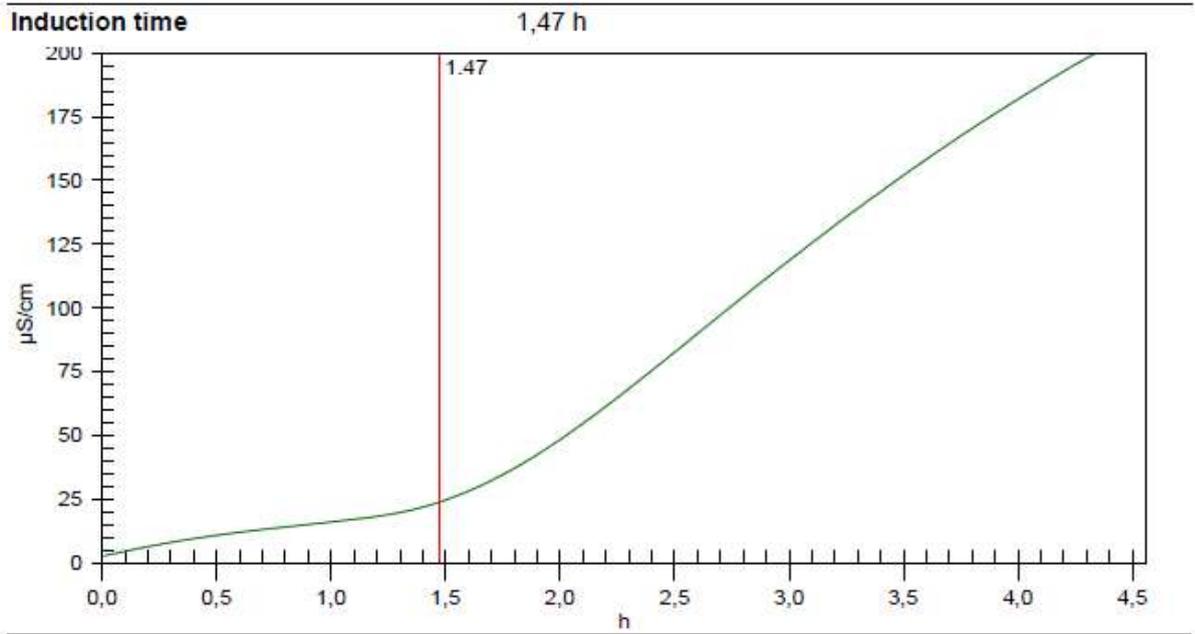


Figura 56: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 3.

Fonte: Metrohm Rancimat.

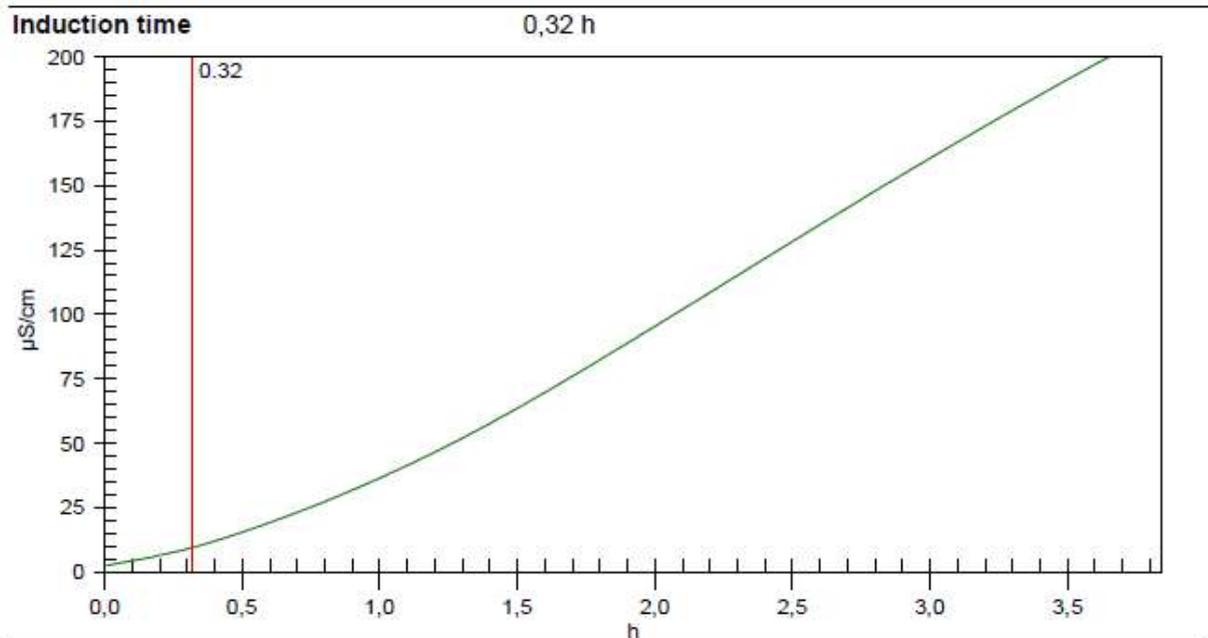


Figura 57: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 4.

Fonte: Metrohm Rancimat.

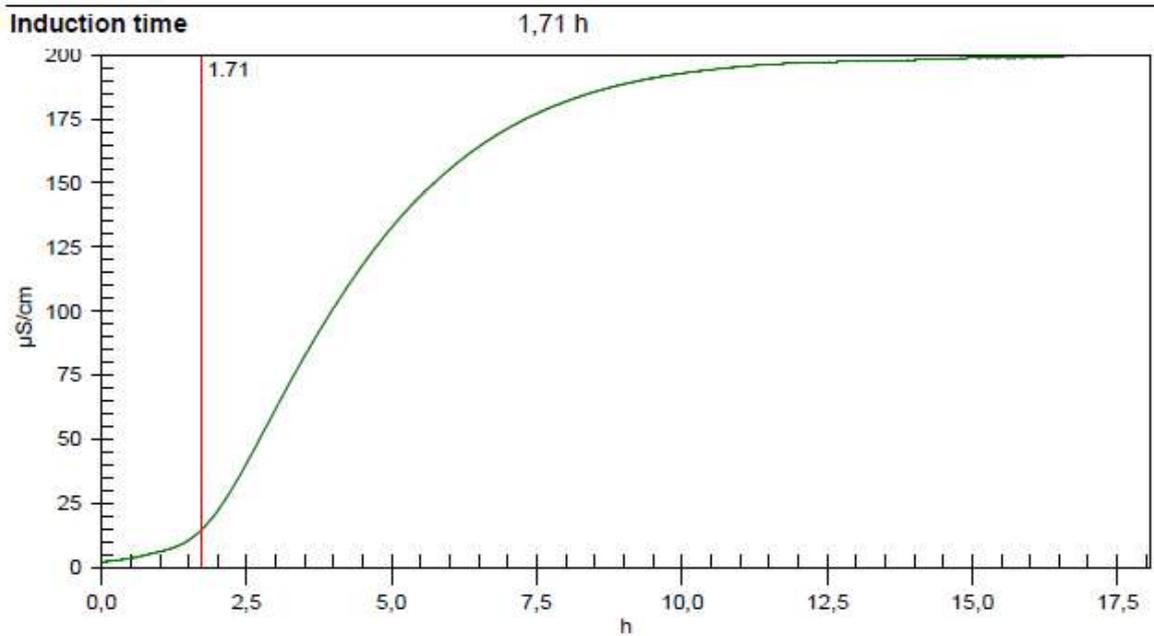


Figura 58: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 5.

Fonte: Metrohm Rancimat.

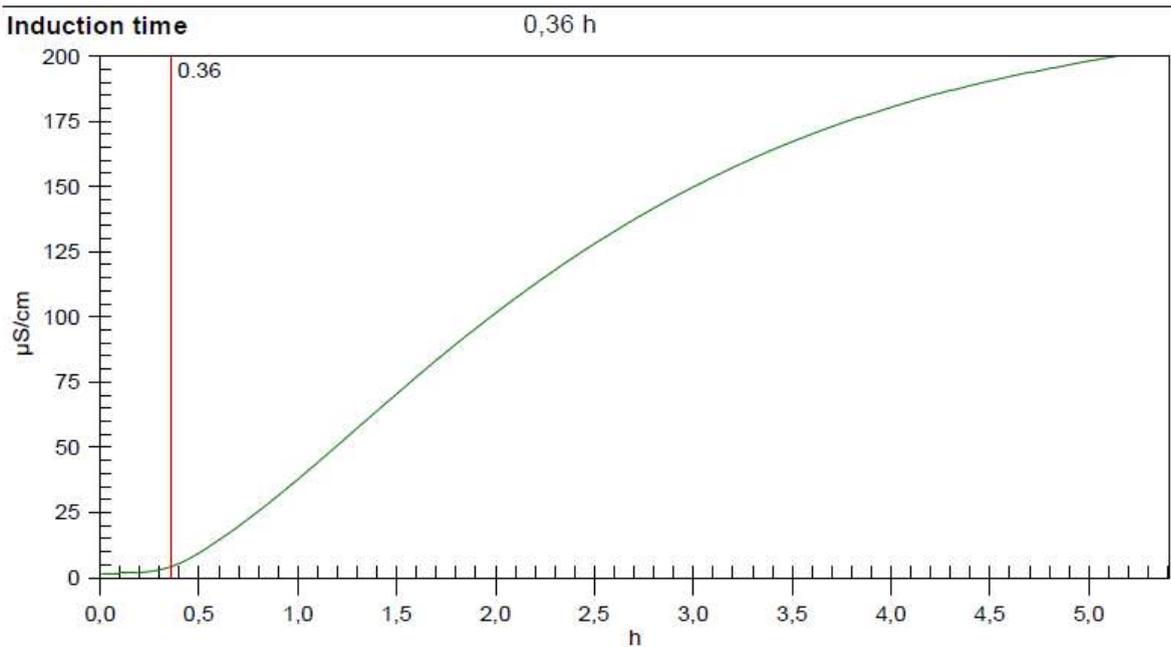


Figura 59: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 6.

Fonte: Metrohm Rancimat.

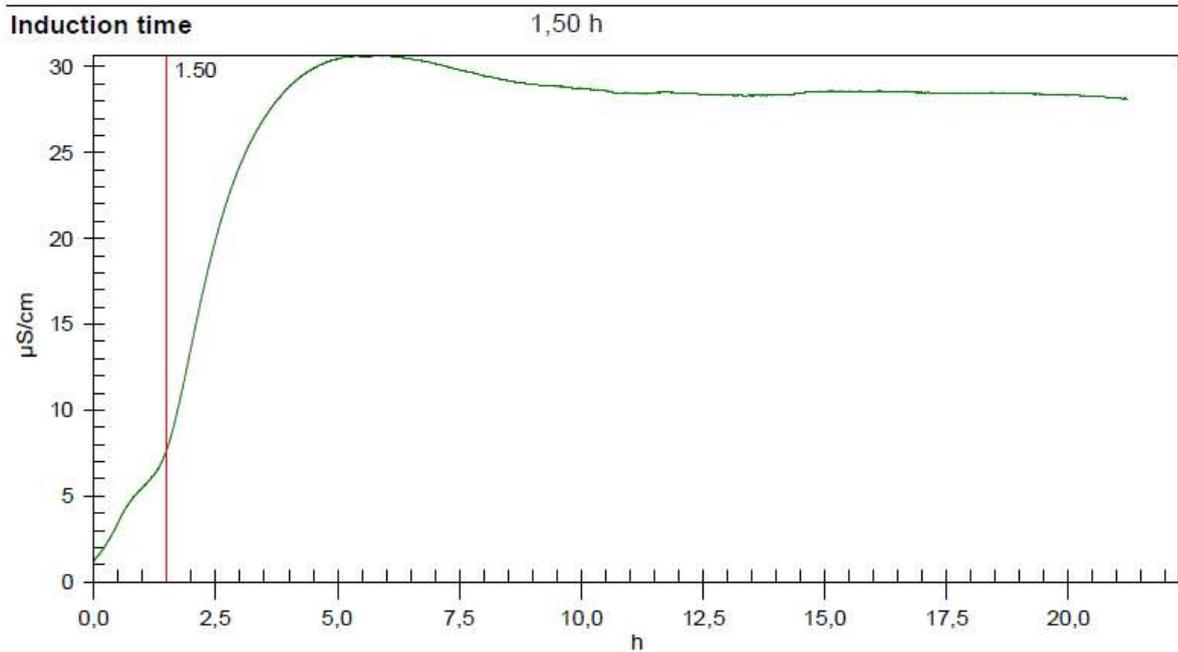


Figura 60: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 7.

Fonte: Metrohm Rancimat.

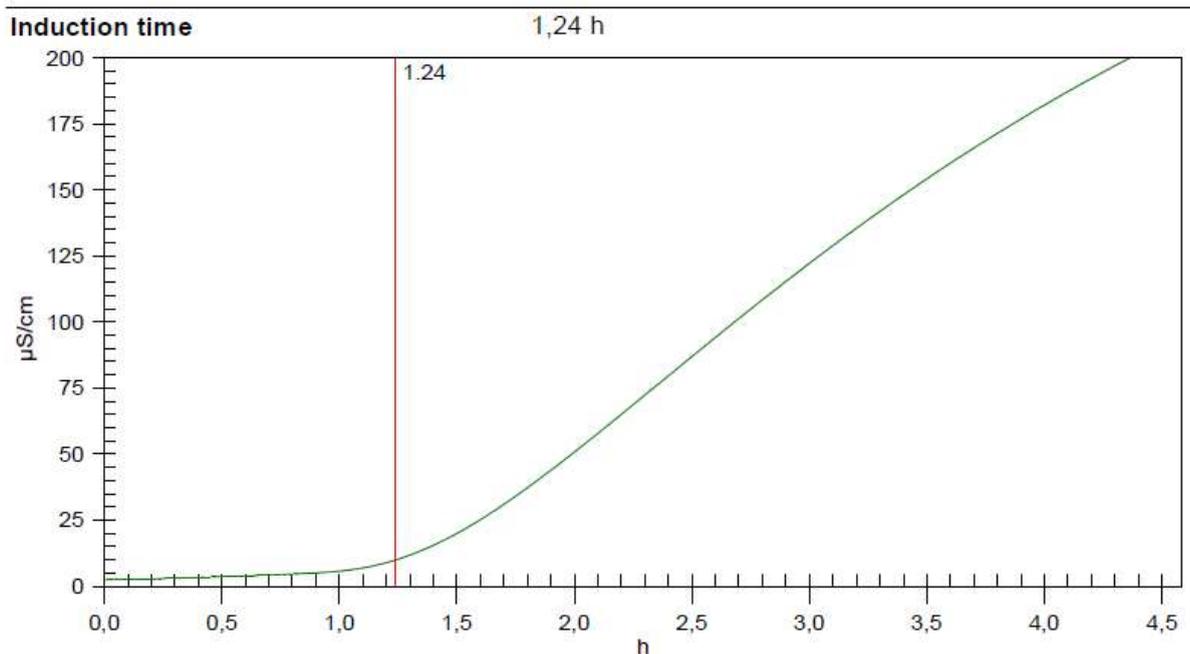


Figura 61: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 8.

Fonte: Metrohm Rancimat.

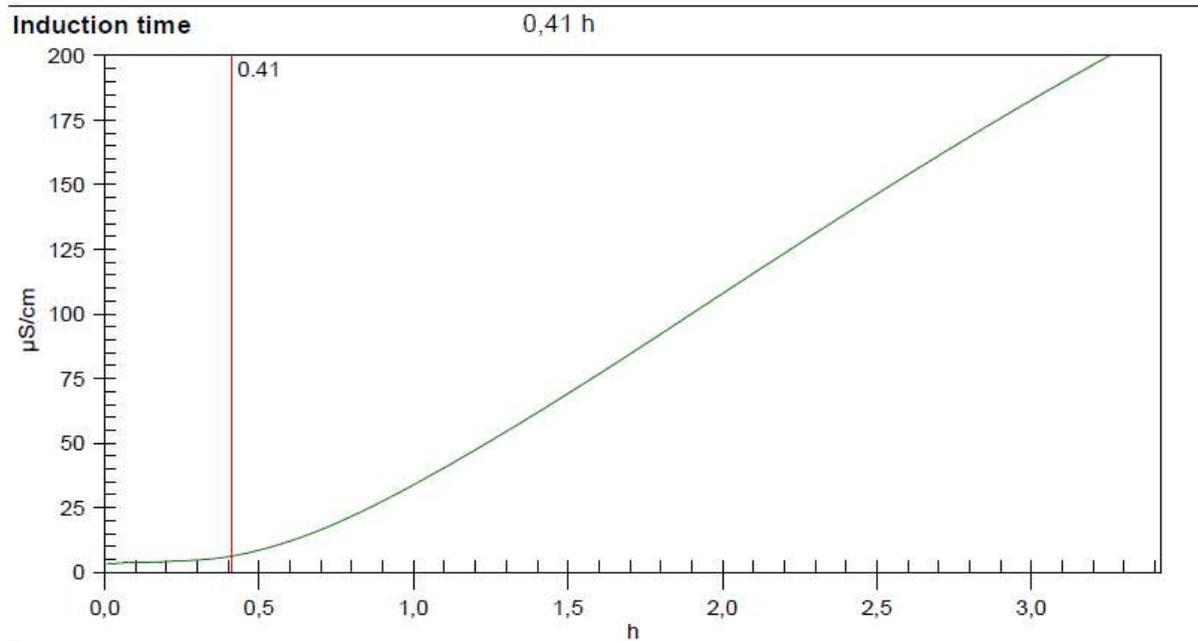


Figura 62: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 9.

Fonte: Metrohm Rancimat.

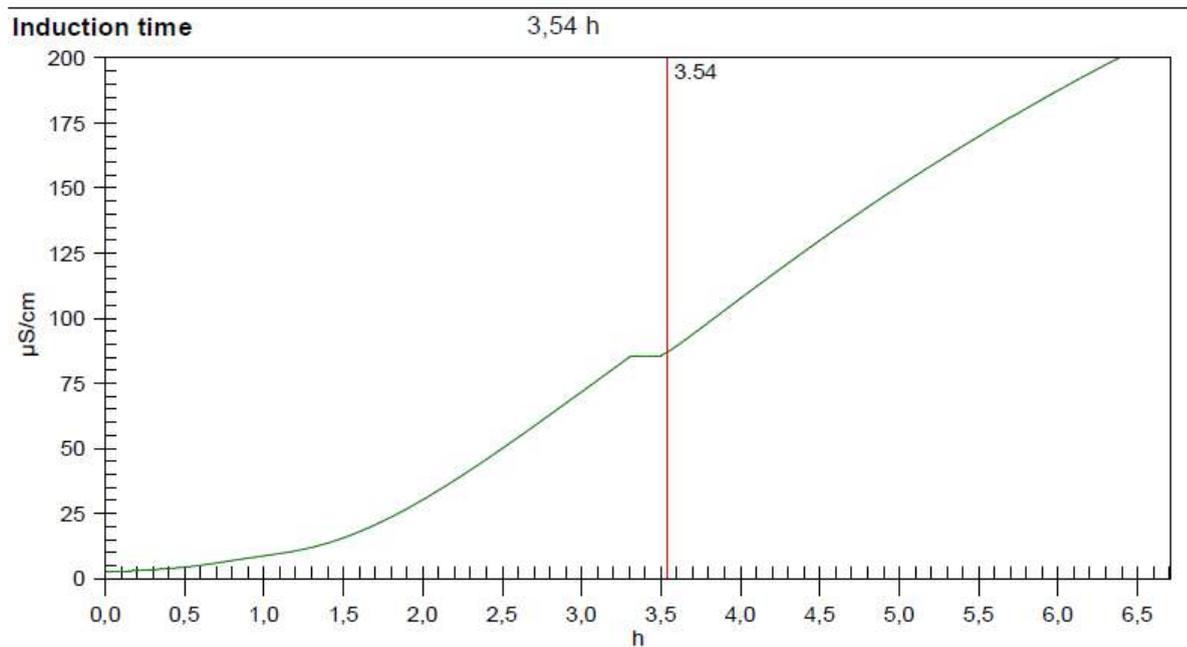


Figura 63: Gráfico de tempo de indução do biodiesel ponto 10.

Fonte: Metrohm Rancimat.