

1. INTRODUÇÃO

1.1. A busca por fontes de energia

A busca por fontes de energia para reduzir o esforço manual, movimentar usinas e melhorar as condições de conforto tem acompanhado a história das civilizações. No entanto, a descoberta do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou, no início do século XX, uma nova revolução industrial, representada principalmente pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna, desenvolvidos por Rudolf Diesel. Com o passar dos anos, melhoramentos foram realizados tanto no combustível derivado do petróleo (então denominado óleo diesel) quanto no motor que o utilizava e, desde então, a maior parte da demanda energética global tem sido atendida por derivados do petróleo, sendo o óleo diesel uma de suas principais frações (KUCEK, 2004).

1.2. Óleo diesel

Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (PETROBRAS, 2006).

A composição em hidrocarbonetos do óleo diesel é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que originou o combustível e, ainda, do processamento e tratamento a que foi submetido na refinaria. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e

número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (PETROBRAS, 2006).

1.3. Matriz energética brasileira

O atual modelo de transporte brasileiro é apoiado, entre outros pontos, no transporte de cargas por via rodoviária. Isso faz com que o óleo diesel seja o derivado propulsor do refino em nosso país.

Neste cenário, o óleo diesel é responsável por 36% do consumo energético proveniente do petróleo. A estrutura do consumo de derivados de petróleo em 2005 está demonstrada na Figura 1 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2006).

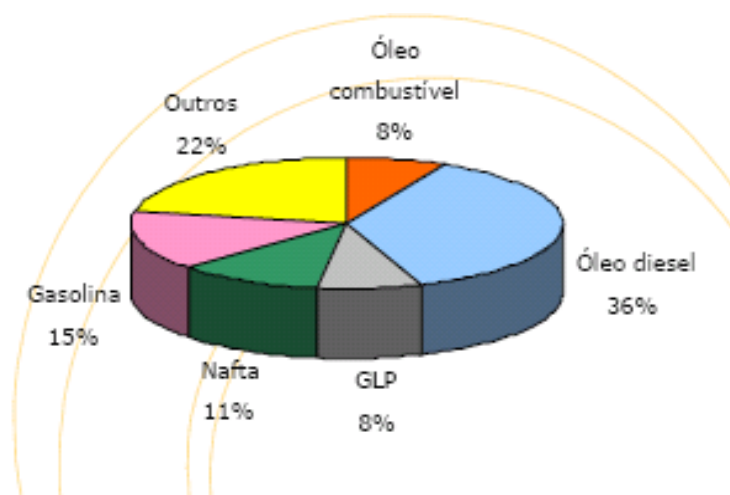


FIGURA 1. Consumo energético de derivados de petróleo em 2005

Levando em conta a matriz energética de combustíveis veiculares verifica-se que o óleo diesel corresponde a 55,7% da demanda de combustíveis no Brasil. A estrutura da matriz energética de combustíveis veiculares está demonstrada na Figura 2 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2006).

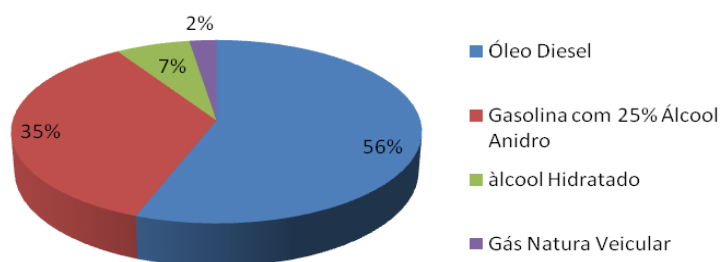


FIGURA 2. Matriz de combustíveis veiculares em 2005

No entanto, é de domínio público que as reservas de petróleo são finitas, têm natureza não renovável e estão cada vez mais difíceis de serem exploradas. Além disso, turbulências no mercado internacional do petróleo estão se tornando cada vez mais comuns e o seu emprego em larga escala vem causando sérios danos ambientais. Isto porque o setor de transportes é um dos principais responsáveis pelo aumento dos índices de poluição da atmosfera, pois os gases emitidos por centenas de milhares de motores exercem efeitos prejudiciais sobre o meio ambiente, como a diminuição da qualidade do ar, a ocorrência de chuvas ácidas e a alteração de ecossistemas, além de obviamente aumentarem as consequências do efeito estufa no planeta.

Efeitos como o aumento da temperatura média global, as alterações no perfil das precipitações pluviométricas e a elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população mundial (PETERSON e HUSTRULID, 1998; SHAY, 1993). Como consequência, há uma significativa diminuição da qualidade de vida e um aumento do índice de pobreza das populações que habitam as regiões mais afetadas do planeta. Diante destes fatos, a criação e a manutenção de programas voltados à investigação de fontes alternativas de energia têm sido fortemente incentivadas em vários países.

Nos primeiros anos do século XXI, levantamentos demonstraram que apenas 2,2% da energia consumida no mundo é proveniente de fonte renovável (PESSUTI, 2003), o que evidencia um extraordinário potencial e uma necessidade imediata de expansão. Considerando-se apenas a biomassa proveniente de atividades agroindustriais, ou seja, resíduos agrícolas, florestais e agropecuários, calcula-se

que o potencial energético desse material seja equivalente a, aproximadamente, 6587 milhões de litros de petróleo ao ano (STAISS e PEREIRA, 2001). Diante de todo esse potencial, tem havido uma crescente disseminação de projetos e de ações voltados para o uso de óleos vegetais e de resíduos urbanos e agroindustriais para a geração de energia (CENBIO, 2003).

O Brasil, apesar de não ser um grande emissor de gases poluentes quando comparado a países como os Estados Unidos e a China, vem promovendo medidas para o desenvolvimento de alternativas à matriz energética nacional e para a atualização periódica dos inventários nacionais sobre as emissões de gases do efeito estufa (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002). No momento em que o mercado de carbono estiver regulamentado, este conhecimento terá uma importância vital para que o país possa conquistar espaço e usufruir dessa nova estratégia de geração de riquezas, de redistribuição de renda e de inclusão social.

1.4. Os óleos vegetais como fonte de energia

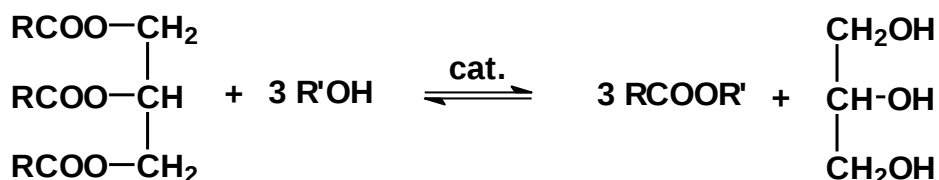
A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e político-economicamente interessante (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985; MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 1998). Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (RAMOS et al., 2003).

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis alternativos tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (NAG et al., 1995; PIYAPORN et al., 1996). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens decorrentes da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos

livres que algumas matérias graxas possam apresentar causam a formação de gomas e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de reações de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção. (PETERSON et al., 1983; PRYDE, 1983; MA e HANNA, 1999).

Assim, visando adequar as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais como combustível, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico. Em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação (Figura 3), cujos objetivos eram de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e de massa específica (MITTELBACH et al., 1983; SHAY, 1993; STOURNAS et al., 1995; MA e HANNA, 1999).

Dentre todas as alternativas propostas, a transesterificação (Esquema 1) foi a que se apresentou como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel convencional (FERRARI et al., 2005).



ESQUEMA 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos (óleos vegetais) com álcool para a produção de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (biodiesel)

A Figura 3 apresenta uma comparação entre as estruturas do hexadecano (cetano) e do palmitato de etila que, em última análise, representam os componentes de referência para o diesel de petróleo e para o biodiesel, respectivamente. Através dessas estruturas, pode-se observar facilmente a complementaridade entre a composição química de ambas (ANASTOPOULOS et al., 2005).

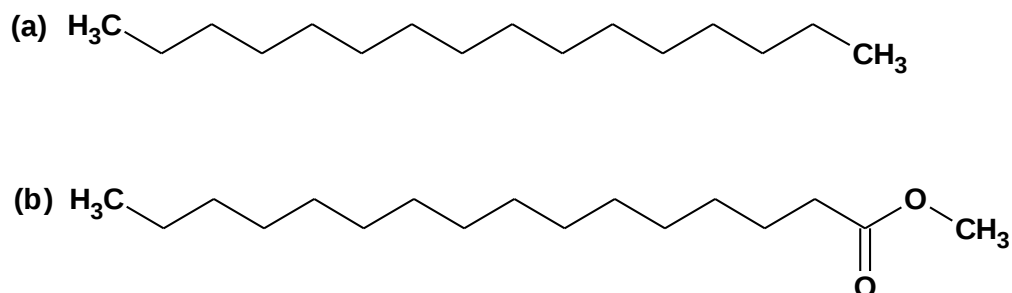


FIGURA 3. Estruturas do hexadecano (Diesel) (a) e palmitato de metila (Biodiesel) (b)

1.5. Biodiesel como alternativa para a matriz energética mundial

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (Esquema 1) (SCHUCHARDT et al., 1998; ZAGONEL e RAMOS, 2001; RAMOS, 1999; ANP, 2004). Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados ao tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel por um combustível de menor impacto ambiental, como seria o caso dos usos de: (a) óleos vegetais *in natura* quer puro ou em mistura; (b) bioóleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis (MA e HANNA, 1999). Portanto, é importante frisar que biodiesel deve ser tão somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pelas normas ASTM D6751, DIN 14214 ou a Portaria 255 da ANP, que estabelece a base das especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro.

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, Art. 4º, inciso XXV, Biodiesel é definido como: “biocombustível derivado de biomassa renovável para

uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil."

A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos movidos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos na adaptação de motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás, requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (LAURINDO, 2003).

O caráter renovável do biodiesel está apoiado no fato de as matérias-primas utilizadas para a sua produção serem oriundas de fontes renováveis, isto é, de derivados de práticas agrícolas. Uma exceção a essa regra diz respeito à utilização do metanol de origem petroquímica como agente de transesterificação, sendo esta a matéria-prima mais abundantemente utilizada na Europa e nos USA. Isso significa que a prática adotada no Brasil, isto é, da utilização do etanol derivado de biomassa, torna o biodiesel um produto verdadeiramente renovável (ZAGONEL, 2000).

De acordo com a portaria 42 de ANP de 2004 e a Lei nº 11.097 de 2005 a partir de 2008 torna-se obrigatória a utilização de 2% de biodiesel no diesel de petróleo (B2) e a partir de 2013 a adição de 5% de biodiesel (B5). Isto significa que, para a implementação de um programa de adição de biodiesel na matriz energética nacional, será necessária uma elevação na produção anual de óleo vegetal e uma diversificação nas matrizes destes óleos, porém é de suma importância estudos que identifiquem e avaliem novas matrizes para a produção do biodiesel.

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo que de forma progressiva, ou seja, em adições de 2 a 5% no diesel de petróleo (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2002) resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa (MITTELBACH et al., 1985). Sendo assim, sua difusão, em longo prazo, proporcionará maiores expectativas de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública, possibilitando o redirecionamento de verbas para outros setores, como a educação e a previdência social. Cabe aqui ainda ressaltar que, em termos gerais, a adição de biodiesel ao

petrodiesel pode melhorar as propriedades do combustível fóssil, corrigindo a viscosidade do óleo diesel com baixo teor de enxofre, permitindo uma redução dos níveis de ruído do motor e melhorando a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (GALLO, 2003).

Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (VIDAL, 2000).

1.6. Principais matérias-primas para a obtenção do biodiesel

De uma forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Óleos vegetais de fontes diferentes possuem em sua composição diferentes ácidos graxos, Tabela 1 (página 9), esses ácidos graxos se diferem em relação ao comprimento da cadeia, ao grau de insaturação ou a presença de outras funções químicas. Dependendo de sua composição alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (PINTO et al., 2005).

Dentre as oleaginosas já investigadas para a produção de biodiesel, figuram a soja, o girassol, a mamona, o milho, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, entre outras (PARENTE, 2003; PYAPORN et al., 1996; RAMOS et al., 2003). Gorduras animais e óleos usados para cocção de alimentos também são utilizados como matérias-primas alternativas (MA e HANNA, 1999). No entanto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima empregada no processo estão diretamente associadas ao rendimento da transesterificação e, por conseguinte, à qualidade do produto final para fins combustíveis (LANG et al., 2001; BARNWAL e SHARMA, 2005).

TABELA 1. Composição química em ácidos graxos de alguns dos principais óleos vegetais disponíveis para a produção de biodiesel (PINTO et al., 2005)

Óleo vegetal	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoléico 18:2	Ricínoléico 12-OH-oléico	Outros ácidos
Coco	5.0	3.0	-	6.0	-	-	65.0
Oliva	14.6	-	-	75.4	10.0	-	-
Amendoim	8.5	6.0	-	51.6	26.0	-	-
Algodão	28.6	0.9	0.1	13.0	57.2	-	0.2
Milho	6.0	2.0	-	44.0	48.0	-	-
Soja	11.0	2.0	-	20.0	64.0	-	3.0
Avelã	4.9	2.6	0.2	81.4	10.5	-	0.3
Papoula	12.6	4.0	0.1	22.3	60.2	-	0.8
Canola	3.5	0.9	0.1	54.1	22.3	-	9.1
Açafrão	7.3	1.9	0.1	13.5	77.0	-	0.2
Girassol	6.4	2.9	0.1	17.7	72.8	-	0.1
Mamona	-	3.0	3.0	3.0	1.2	89.5	0.3

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel como apresentado na Tabela 2 (página 10) e Figura 4 (página 11). No entanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnico-econômica e sócio-ambiental, passando inclusive por importantes aspectos agrônômicos, tais como, (a) o teor em óleos vegetais; (b) a produtividade por unidade de área; (c) o equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados ao ciclo de vida da planta; (d) a atenção aos diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e (f) a sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo às diferentes condições edafoclimáticas (RAMOS, 1999, 2003; PERES e JÚNIOR., 2003). Avaliações como essas têm sido consideradas absolutamente fundamentais para a compilação da análise do ciclo de vida (ACV) do biodiesel, fato hoje da maior importância para um país que pretende explorar os

seus recursos naturais (biomassa), de forma comprovadamente sustentável, para aplicações no setor energético.

Da mesma forma como foram definidos alguns aspectos agronômicos essenciais para que um determinado óleo vegetal apresente competitividade como matéria-prima para a produção de biodiesel, importantes aspectos tecnológicos também precisam ser atendidos e estes estão relacionados: (a) à complexidade exigida para o processo de extração e tratamento do óleo; (b) à presença de componentes indesejáveis no óleo, como é o caso dos fosfolipídeos presentes no óleo de soja; (c) ao teor de ácidos graxos poli-insaturados; (d) ao tipo e teor de ácidos graxos saturados; e (e) ao valor agregado dos co-produtos, como hormônios vegetais, vitaminas, anti-oxidantes, proteína solúvel e fibras de alto valor comercial.

TABELA 2. Oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel (PARENTE, 2003)

Região	Óleos vegetais disponíveis
Norte	Dendê, babaçu e soja
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco
Centro-Oeste	Soja, mamona, algodão, girassol, dendê e nabo forrageiro
Sudeste	Soja, mamona, algodão e girassol
Sul	Soja, canola, girassol, algodão e nabo forrageiro

Várias oleaginosas (Tabelas 1 e 2), que ainda se encontram em fase de avaliação e desenvolvimento de suas cadeias produtivas, podem ser empregadas para a produção do biodiesel. Muitas dessas oleaginosas já tiveram as suas respectivas competitividades técnica e sócio-ambiental demonstradas para a produção de biodiesel, restando apenas a implementação de projetos de ampliação de escala e a condução de estudos agronômicos mais aprofundados que venham a garantir a disponibilidade da matéria-prima nos momentos de maior demanda e a qualidade dos óleos (CAMPOS, 2003; PARENTE, 2003; PERES e JUNIOR, 2003).



FIGURA 4. Distribuição das principais oleaginosas por região brasileira (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2006)

Além dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais *in natura*, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes merecem destaque os tocoferóis e, principalmente, os fosfatídeos.

Os tocoferóis são componentes antioxidantes que conferem aos óleos *in natura* maior estabilidade à rancidez oxidativa. Entretanto, durante as etapas de refino, especialmente na neutralização e na clarificação, há uma perda de tais agentes de estabilização e os óleos vegetais passam a apresentar menor estabilidade à oxidação e/ou rancificação. Esta tendência, que compromete a vida útil do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para o éster obtido via transesterificação, constituindo-se em problema crítico para a viabilidade técnica do biodiesel.

Os fosfatídeos correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácido fosfórico (H_3PO_4). No óleo *in natura*, esses componentes são representados por lecitinas, cefalinas e pelo fosfatidil-inositol, que correspondem, em média, a 2,1% de sua composição química (MORETO e FETT, 1998). Na reação de

transesterificação, a presença de fosfatídeos no meio reacional causa dificuldades na purificação dos ésteres e, conseqüentemente, compromete a qualidade do biodiesel produzido, pois suas propriedades tensoativas limitam a recuperação da glicerina por dificultar a separação de fases (ZAGONEL, 2000). Além disso, os fosfatídeos causam danos irreversíveis às partes internas do motor, como aumento de depósitos de carbono e corrosão durante o processo de combustão. Entretanto, os fosfatídeos são facilmente removidos do óleo *in natura* por lavagem aquosa, devido às suas propriedades anfotéricas e comportamento micelar. Este processo é chamado de degomagem e os resíduos dele provenientes correspondem às gomas ricas em lecitina, as quais têm grande importância na indústria alimentícia. De um modo geral, a degomagem é a primeira etapa do processo de refino de óleos *in natura* e, portanto, antecede as etapas de branqueamento e desodorização. O processo de refino também apresenta outras finalidades como a eliminação de substâncias coloidais, proteínas, ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, polímeros, lactonas, acetais e substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio, silicatos e fosfatos livres (MORETO e FETT, 1998). Portanto, para que a qualidade no produto final (biodiesel) seja garantida, certos óleos vegetais poderão exigir etapas de pré-tratamento ou de refino (RAMOS et al., 2003).

Enfim, dada à multiplicidade de matérias-primas que hoje existe para a produção de biodiesel, é plausível dizer que somente através do conhecimento pleno das propriedades que determinam os padrões de identidade do biodiesel é que será possível estabelecer parâmetros de controle que garantirão a qualidade do produto a ser incorporado na matriz energética nacional.

1.7. Oleaginosas selecionadas como fonte de matéria-prima para a obtenção de biodiesel

1.7.1. Munguba (*Pachira aquatica* Aubl.)

A *Pachira aquatica* Aubl. (família *Bombacaceae*), vulgarmente conhecida como munguba, castanheira do maranhão, castanheira, cacau-selvagem, é uma árvore nativa do sul do México até o norte da América do Sul, na área compreendida pela floresta amazônica, onde pode ser encontrada freqüentemente em terrenos alagadiços e matas ciliares, entretanto, apresenta a característica de facilmente se adaptar às condições edáficas e climáticas diversas (FILHO e JORGE, 2006).

A *Pachira aquatica* foi introduzida em arborização urbana na segunda metade do século XIX pelo botânico e paisagista francês Glaziou. Na região Sudeste se expandiu graças aos trabalhos paisagísticos de Roberto Burle Marx na década de 60. É uma árvore de rápido crescimento e em nossas condições edafo-climáticas apresenta porte médio.

Embora a espécie seja adaptável ao cultivo, pois produz uma grande quantidade de frutos com sementes comestíveis com características organolépticas muito apreciadas pelas populações amazônicas, é pouca utilizada pelos brasileiros, não tendo, erroneamente, importância econômica.

As castanhas são comestíveis e podem ser consumidas de diversas maneiras: cruas, assadas, cozidas ou torradas e transformadas em farinha.

Em estudos realizados (PEREIRA et al., 2002 e LAGO et al., 1986) foi constatado na composição das sementes elevado teor de óleo (44,1%), sendo o ácido palmítico o seu principal componente. Também observaram alto teor de triptofano, aminoácido precursor de um importante neurotransmissor, a serotonina.

Árvore da *Pachira aquatica* (Figura 5) possui de 5 a 20 m altura, tronco liso, folhas compostas digitadas que variam de 5 a 7 folíolos.



FIGURA 5. Árvore da *Pachira aquatica* Aulb. (GOVERNO DO ESTADO DO PARÁ, 2006)

Os botões florais apresentados na Figura 6 são levemente curvados no ápice, as flores possuem de 20 a 35 cm comprimento, são solitárias e perfumadas. O fruto (Figura 7) é subgloboso e elíptico com a parte externa ferrugínea, o endocarpo é seríceo e possui de 3 a 4 sementes angulosas e brancas (DU BOCAGE e SALES, 2002).



FIGURA 6. Flores da *Pachira aquatica* Aulb. (GARCIA, 2006)



FIGURA 7. Fruto da *Pachira aquatica* Aubl. (GARCIA, 2006)

1.7.2. Cutieira (*Joannesia princeps* Vell.)

A cutieira (*Joannesia princeps* Vell.), pertencente à família da *Euforbiaceae* também conhecida como purga-de-cavalo, cutieira, fruta-de-cotia, coco-de-purga, fruta-de-arara, purga-de-gentio, indaiaçu, purga de paulista, boleira, etc. é uma espécie nativa usada em reflorestamento, em função da qualidade da madeira produzida e adaptabilidade da espécie às condições de cultivo. Sua madeira é especial para o fabrico de palito de fósforo, celulose, tabuado para forros, canoas e jangadas e caixotaria (AVELAR et al., 2005).

As sementes possuem cerca de 37% de óleo denso e amarelo, útil para fins medicinais (como purgante), industriais (substituindo o óleo de linhaça para pintura) (LORENZI, 2002). Atualmente devido à grande procura por novas fontes de energias renováveis e ecologicamente viáveis, seu óleo pode ser mais uma alternativa para a produção de biodiesel que, segundo Salvador (2005) seu potencial de produção varia de 550 a 1500 kg de óleo não comestível por hectare.

Árvore *Joannesia princeps* Vell. (Figura 8), possui de 15 a 20 m de altura, com casca cinzenta, ramos jovens com pelos. Folhas alternas, digitadas, de 3 a 5 folíolos, ovados a elíptico, pecíolos de 6 a 15 cm de comprimento, flores brancas ou arroxeadas, de 2 a 3 mm.



FIGURA 8. Árvore da *Joannesia princeps* Vell. (ÁRVORES DO BRASIL)

Fruto drupáceo, globoso, de até 20 cm de comprimento (Figura 9). Espécie decídua ocorre no Pará e, desde a Bahia até o Rio de Janeiro, nas formações florestais do complexo atlântico, podendo ocorrer nas matas estacionais de Minas Gerais. Madeira branco-amarelada, mole, leve, textura grosseira e brilho acetinado. A árvore é útil para sombreamento em pastagens, porém não para arborização de ruas em virtude do tamanho e peso dos frutos, além da facilidade com que o vento pode quebrar seus galhos (ÁRVORES DO BRASIL)



FIGURA 9. Frutos da *Joannesia princeps* Vell. (ÁRVORES DO BRASIL)

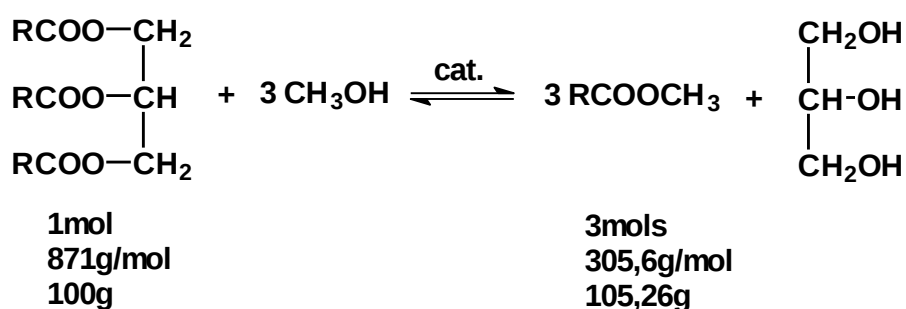
1.8. O processo de obtenção do biodiesel

O processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel é o da transesterificação ou álcoolise, na qual um óleo vegetal triglicerídeo reage com um álcool (comumente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos e glicerol (Esquema 2).

Por outro lado, o glicerol, inicialmente recuperado em sua forma bruta por processos de decantação, deve ser considerado um co-produto de alto valor agregado, pois existem importantes aplicações comerciais para seu uso nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos (ZAGONEL e RAMOS, 2001; ZHANG et al., 2003).

A reação de transesterificação representada na Esquema 3 (página 21) pode ser descrita, de maneira geral, como uma reação reversível em que um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi. Esta transformação ocorre em três etapas seqüenciais: inicialmente, as moléculas de triglicerídeos são convertidas em diglicerídeos, depois em monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional. O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílicos (metanol) e etílicos (etanol) figuram entre os principais agentes de transesterificação e são os mais freqüentemente empregados no processo (DARNOKO e CHERIAN, 2000; BARNWAL e SHARMA, 2005).

É interessante observar que, em decorrência da estequiometria da reação, um rendimento em ésteres superior a 100% pode ser obtido quando o cálculo de rendimento é efetuado em relação à massa de óleo (Esquema 2).



ESQUEMA 2. Estequiometria para a reação de transesterificação de triglicerídeos (óleos de soja) com metanol para a produção de ésteres metílicos (Biodiesel)

A alcoólise de óleos vegetais ou de gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares e enzimas lipolíticas (lipases) (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS, 2003).

Em processos enzimáticos, são utilizadas as lipases (glicerol éster hidrolases, E.C.3.1.1.3), que são enzimas cuja função biológica é a de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. Estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação. As lipases estão presentes em diversos organismos, incluindo animais evoluídos, plantas, fungos e bactérias, onde desempenham um papel chave na biodegradação de lipídios. Como biocatalisadores, apresentam algumas vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regioseletividade e a enantioseletividade, que permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos necessitando de condições brandas de temperatura e pressão (FACIOLI et al., 1998; UOSUKAINEN et al., 1998). Como desvantagens, as enzimas ainda apresentam importantes limitações tecnológicas, como o custo, a disponibilidade de mercado (ainda restrita a poucas empresas transnacionais) e a exigência de tempos de reação considerados proibitivos para um processo industrial. No entanto, recentes evoluções na área da tecnologia

enzimática tendem a minimizar estes problemas, fazendo com que a tecnologia enzimática possa vir a ser considerada uma alternativa viável à transesterificação.

A utilização de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica, permitem uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e conseqüentemente, reduz o custo do processo de produção (CHOUDARY et al., 2000; FUKUDA et al., 2001; ABREU et al., 2004; SUPPES et al., 2004). Também facilitam significativamente a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em amplo excesso na síntese. Portanto, não há dúvidas de que essas rotas tecnológicas apresentam vantagens sobre a catálise homogênea, mas a viabilidade econômica de cada uma delas ainda se encontra bastante incipiente.

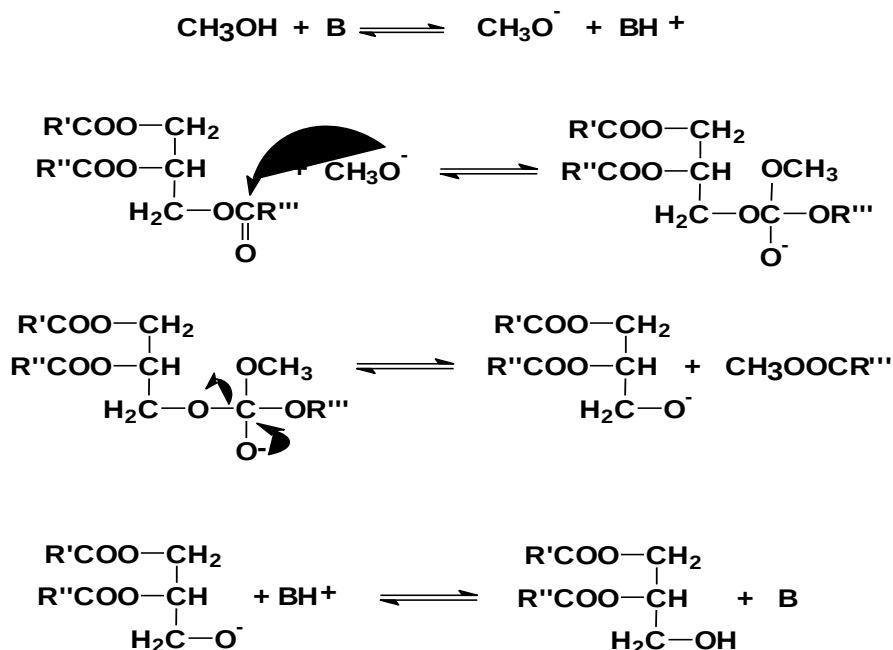
Atualmente, a catálise homogênea tem sido a rota tecnológica preferida para a produção de biodiesel. Esta pode se processar em meio ácido ou alcalino.

Ácidos de Brönsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores da alcoólise, preferencialmente, os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores fornecem alto rendimento em ésteres monoalquílicos, mas a reação é lenta, normalmente requerendo temperaturas de 100°C e mais de 3 horas para atingir uma boa taxa de conversão. Outra desvantagem é a contaminação com catalisadores ácidos residuais que podem atacar as partes metálicas do motor, causando a corrosão e, por isso, devem ser eliminados completamente do produto final, implicando em muitas etapas de purificação (CANAKCI e GERPEN, 1999). Contudo, a catálise ácida é eficiente para óleos que possuam índices de acidez superiores a 1%, tais como os óleos utilizados em frituras. Estes óleos possuem grandes quantidades de ácidos livres que não podem ser transformados em biodiesel via catálise alcalina porque, estando livres, reagem rapidamente com o catalisador produzindo sabões que inibem a separação entre o éster e a glicerina nas etapas de lavagem com água.

Atualmente, catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante, no meio industrial, para a produção do biodiesel. Portanto, pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, devido à sua maior rapidez e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (MA e HANNA, 1999; ZAGONEL e RAMOS, 2001; PETERSON et al., 2002; RAMOS et al., 2003). As reações de

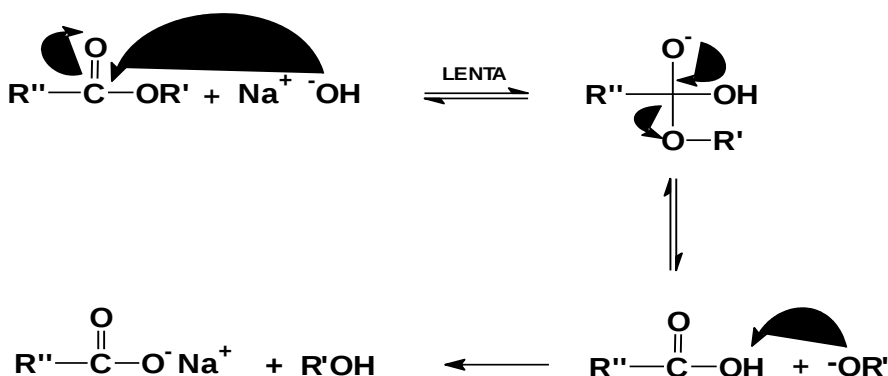
transesterificação catalisadas por álcali são mais rápidas do que as conduzidas em meio ácido (MA e HANNA, 1999; VICENTE et al., 2004). Nesse sentido, muitas rotas tecnológicas têm sido demonstradas, através do uso de catalisadores como os carbonatos de sódio e potássio e alcóxidos, como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (VICENTE et al., 2004; SCHUCHARDT et al., 1998; BONDIOLI et al., 1995). Entretanto, os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH) são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas sobre os respectivos alcóxidos. Embora, a conversão dos triglicerídeos em ésteres seja mais rápida com o emprego de NaOH (VICENTE et al., 2004), o uso de KOH como catalisador da transesterificação pode proporcionar benefícios ambientais, uma vez que o sal obtido a partir da neutralização das águas de lavagem apresenta grande utilidade na fertilização de áreas agricultáveis, como plantações das oleaginosas, que servirão como matéria-prima na produção de biodiesel.

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de NaOH ou KOH exige que a matéria-prima apresente baixa acidez (menor do que 1mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões. Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para a produção de alcóxido correspondente, que atua como o verdadeiro catalisador da transesterificação (Esquema 3).



ESQUEMA 3. Mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos (óleos vegetais) com metanol em meio alcalino para a produção de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (Biodiesel)
(SCHUCHARDT et al., 1998)

A presença de água favorece a saponificação dos triglicerídeos paralelamente à sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento (Esquema 4).



ESQUEMA 4. Mecanismo da reação de saponificação de triglicerídeos (KUČEK, 2005)

Segundo estudos realizados por Vicente (2004) quando os hidróxidos de sódio ou de potássio são empregados como catalisadores da transesterificação metílica do óleo de girassol, além da saponificação dos triglicerídeos, há também uma perda de rendimento decorrente da solubilização dos ésteres metílicos na fase glicerínica. Isto ocorre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases. Como resultado da menor massa molecular do hidróxido de sódio em comparação com a quantidade correspondente de hidróxido de potássio, uma maior concentração de sabão é gerada durante a transesterificação com NaOH. Conseqüentemente, a quantidade de ésteres metílicos dissolvidos na glicerina é maior na reação empregando 1% (m/m) NaOH, em comparação ao sistema usando 1% (m/m) KOH, ambos em relação à massa de óleo empregada no processo.

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e ligada, sabões ou água. No caso específico da glicerina, reações de desidratação que ocorrem durante a combustão podem gerar acroleína, um poluente atmosférico de alta reatividade cujas reações de condensação acarretam aumento na ocorrência de depósitos de carbono no motor (MITTELBAACH et al., 1985). Sabões e ácidos graxos livres também causam a deterioração de certos componentes do motor e a umidade pode interferir na acidez dos ésteres por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem. Portanto, é extremamente necessário o emprego de etapas eficientes de lavagem do produto para garantir a remoção total de contaminantes como sabões e glicerol livre ou ligado, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores, Agência Nacional do Petróleo, para o seu uso no setor automotivo.

Para todos os efeitos, a transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino corresponde a uma reação cujo princípio foi enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936). Portanto, o rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres, através do emprego de um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e, também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional (MA e HANNA, 1999; RAMOS et al., 2003). Porém, conversões totais serão literalmente impraticáveis em uma única etapa reacional, pois, além de reversível, tem-se a

ocorrência de reações paralelas como a saponificação. Para limitar a presença de triacilgliceróis não reagidos além dos limites tolerados pelo motor, muitos processos recorrem à condução da reação em duas etapas seqüenciais, que garantam taxas de conversão superiores a 98%. Por outro lado, a eliminação de sabões, catalisador residual e glicerol livre somente são possíveis através de etapas eficientes de lavagem e/ou adsorção.

De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5-1,0% em relação à massa de óleo (FREEDMAN et al., 1986; TOMASEVIC e MARINKOVIC, 2003). No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta à realidade nacional: (a) primeiramente, cada matéria-prima disponível em nosso território requererá um estudo de otimização específico, capaz de identificar as condições que determinem a maior viabilidade técnica; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros álcoois, como o etanol, sirvam de modelo. Com efeito, a transesterificação com metanol é tecnicamente mais viável do que a com etanol comercial porque a água existente no etanol (4-6%) diminui o rendimento da reação. O uso de etanol anidro efetivamente minimiza esse inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio reacional que, no caso da síntese do éster metílico, é indiscutivelmente mais fácil (FREEDMAN et al., 1986; SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS, 1999).

1.9. Parâmetros nacionais e internacionais para o biodiesel

Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente pré-fixados pela Portaria ANP 255, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM) (RAMOS et al., 2003). Tais características e/ou propriedades, determinantes dos padrões de identidade e de qualidade do biodiesel, incluem ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, viscosidade, cinzas, teor de enxofre, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, resíduo de carbono, índice de acidez, curva de destilação (ou a temperatura necessária para a recuperação de 90% do destilado), estabilidade à oxidação, teor de glicerina livre e total, cor e aspecto, Tabela 3 (ANP, 2004), página 27.

Um aspecto extremamente importante da Portaria nº 255 da ANP está relacionado às limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante esclarecer que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo. Por outro lado, se a concepção do programa nacional é a de facultar o uso de misturas dos tipos de B2 a B20, restringindo o uso de B100 apenas a situações especiais (como na geração de energia elétrica em grupo-geradores), talvez fosse adequada (e possível) a flexibilização das especificações com vistas a uma maior inserção das diferentes oleaginosas que compõem o conjunto de alternativas regionais de nosso território. Essa flexibilização estaria, portanto, restrita somente ao uso do biodiesel em misturas, valendo-se do fator de diluição que a razão volumétrica definida pela mistura proporciona (RAMOS et al., 2003).

A relação direta da Portaria 255 da ANP com pelo menos duas especificações estrangeiras tem trazido algumas dificuldades para o processo de definição de um padrão de qualidade brasileiro, adequado à nossa realidade. Uma dessas dificuldades está relacionada aos métodos preconizados como oficiais na Portaria ANP 255, uma vez que a norma alemã (DIN) é específica para ésteres metílicos do

óleo de colza. Em suma, muitos dos métodos desenvolvidos para certificar o biodiesel metílico de óleo de colza não são adequados para analisar outros tipos de biodiesel, particularmente os de natureza etílica. Por exemplo, há evidências de que os métodos de análise por cromatografia gasosa, propostos para determinar o teor de álcool, ésteres totais e de glicerol livre e ligado, não são tecnicamente adequados para analisar amostras derivadas de processos alternativos, pois, sob as condições hoje estabelecidas nas normas (programação de temperatura e métodos de análise quantitativa), não há previsão para o uso de padrões de referência apropriados (etanol e ésteres etílicos de ácidos graxos) e, dependendo da matéria-prima de origem, poderá haver sobreposição de picos ou bandas de eluição, causando interferências na avaliação quantitativa de mono-, di- e triacilgliceróis.

O atendimento às especificações oficiais é condição indispensável para que ésteres etílicos ou metílicos sejam classificados como biodiesel. No entanto, a Portaria ANP 255 restringe os testes em frota cativa a misturas contendo no máximo 20% de biodiesel no diesel de petróleo (B20). Por outro lado, a norma DIN especifica o biodiesel para uso direto em motores, enquanto que a ASTM também restringe o uso às misturas B20. Por conseguinte, o uso de parâmetros DIN para B100 (biodiesel puro) em norma restrita ao B20 parece uma decisão um tanto quanto conservadora. Esta observação é corroborada pelo fato de que misturas até o limite de B20 não excedem aos limites críticos de viscosidade cinemática, de ponto de névoa e de massa específica já estabelecidos na Portaria ANP 310, cujo conteúdo estabelece as especificações para comercialização de diesel automotivo em todo o território nacional. Obviamente, tal hipótese precisa ser estudada em todas as suas implicações para garantir que a credibilidade do programa não sofra o impacto negativo de experiências mal sucedidas, como possíveis falhas no funcionamento do motor e o subsequente aumento nos custos de manutenção.

De um modo geral, a Portaria ANP 255 também não prevê as diferenças em propriedades físicas e químicas que os ésteres etílicos apresentam em relação aos metílicos. Pequenas, porém, importantes variações são esperadas em vários parâmetros, como a viscosidade, o número de cetano, a estabilidade à oxidação e as propriedades de fluxo, como o ponto de névoa e de fluidez. Observações como estas sugerem que a validação de amostras de ésteres etílicos dificilmente será possível sob as atuais especificações internacionais, o que poderá trazer alguma

dificuldade para a exportação do biodiesel nacional, particularmente para o mercado europeu.

Um esforço para conciliar os parâmetros da Portaria ANP 255 aos anseios dos produtores e da comunidade científica brasileira foi recentemente materializado através da abertura de uma nova consulta pública sobre as possíveis alterações nos pontos considerados mais polêmicos. Embora este processo ainda esteja em desenvolvimento, é interessante listar as principais alterações propostas pela ANP em sua mais nova versão, a ANP nº17 de 01 de setembro de 2004, e avaliar se o direcionamento tomado pelo órgão regulador realmente condiz com os pretendidos pela sociedade brasileira. São elas: (a) o teor máximo de água e sedimentos foi aumentado de 0,02 para 0,05% (m/m); (b) a viscosidade cinemática foi redefinida como parâmetro a ser simplesmente anotado como referência; (c) o teor máximo permitido de enxofre foi aumentado de 0,001 para 0,05% (m/m); (d) o ponto de névoa foi redefinido como ponto de entupimento de filtro a frio; (e) o resíduo máximo de carbono aos 10% finais da destilação foi aumentado para 0,1% (m/m); (f) o corte na curva de destilação a 360°C foi reduzido de 95 para 90%; e (g) o teor de fósforo e o número de iodo foram retirados da proposta preliminar de especificação. Como pode ser visto, enquanto alguns dos ajustes realizados na especificação parecem apropriados, outros denotam um retrocesso na busca por um produto de qualidade sócio-ambiental.

TABELA 3. Especificações para o Biodiesel no Brasil (B100) (AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2004)

CARACTERÍSTICA	LIMITE	MÉTODO		
		ABNT/NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	Anotar	7148/14065	1298; 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	Anotar	10441	445	3104
Água e sedimentos, máx. (% volume)	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (mg/kg)	Anotar	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín. (°C)	100,0	14598	93	3679
Teor de éster (% massa)	Anotar	-	-	14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. (°C)	360	-	1160	-
Resíduo de C; 100% dest. máx. (% massa)	0,10	-	4530; 189	10370
Cinzas sulfatadas, máx. (% massa)	0,020	9842	874	3987
Enxofre total (% massa)	Anotar	-	4294; 5453	14596
Sódio + Potássio, max. (mg/kg)	10	-	-	14108/14109
Cálcio + Magnésio (mg/kg)	Anotar	-	-	14538
Fósforo (mg/kg)	Anotar	-	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	1	14359	130	2160
Número de Cetano (6)	Anotar	-	613	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.(°C)	-	14747	6371	-
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	0,80	14448	664	14104
Glicerina livre, máx. (% massa)	0,02	-	6584	14105/14106
Glicerina total, máx. (% massa)	0,38	-	6584	14105
Monoglicerídeos (% massa)	Anotar	-	6584	14105
Diglicerídeos (% massa)	Anotar	-	6584	14105
Triglicerídeos (% massa)	Anotar	-	6584	14105
Metanol ou Etanol, máx. (% massa)	0,5	-	-	14110
Índice de Iodo	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín (h)	6	-	-	14112

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da transesterificação metílica do óleo de cutieira (*Joannesia princeps* Vell.) e da munguba (*Pachira aquatica* Aubl.) em meio alcalino, através do desenvolvimento de estratégias de obtenção dos óleos, o estudo das melhores condições para a reação de transesterificação e a determinação das propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos a fim de torná-las conhecidas e compará-las com especificações exigidas pelas portarias oficiais para aplicação de ésteres metílicos no setor automotivo.

2.2. Objetivos específicos

Estudar a condição mais adequada para a extração dos óleos (lipídios) das castanhas da cutieira e da munguba e as propriedades físico-químicas dos óleos *in natura*;

Otimizar a reação de transesterificação metílica em meio alcalino do óleo de cutieira e do óleo de munguba, utilizando o estudo de condições experimentais que considerem variações em três variáveis de processo: razão molar metanol:óleo (RM), concentração de hidróxidos de sódio (NaOH) em relação à massa de óleo e à temperatura de reação;

Caracterizar os biodieseis obtidos, utilizando as técnicas de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H ;

Determinar as propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos e verificar a influência da mistura dos biodieseis obtidos nas propriedades do diesel de petróleo;

Estudar o perfil termogravimétrico dos óleos da cutieira da munguba e dos seus respectivos biodieseis.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Geral

O óleo da cutieira, da munguba e os biodieseis obtidos a partir desses óleos foram submetidos à análise para determinação de: propriedades físico-químicas, caracterização química e propriedades térmicas. Estas análises e os equipamentos utilizados encontram-se descritos a seguir.

3.1.1. Densidade a 20°C

Para a determinação da densidade (massa específica) foi utilizado o aparelho STABINGER 3000 (ANTON PAAR) do LabPetro/UFES, calibrado à temperatura de 20°C. Esta análise permite a determinação da densidade (massa específica) do biodiesel, tal propriedade exerce grande influência na circulação, injeção do combustível e comercialização do produto que sofre variação do volume com a mudança da temperatura (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.2. Água e sedimentos (BSW)

O ensaio foi executado pela centrifugação de um determinado volume de amostra na centrífuga EXCELSA 3 modelo 280H do LabPetro/UFES. Esta análise visa determinar o teor de água e sedimentos em amostras de biodiesel. A presença de água em excesso pode contribuir para a elevação da acidez do biodiesel, podendo torná-lo corrosivo. Os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e prejudicar o funcionamento adequado dos motores (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.3. Viscosidade cinemática a 40°C

A determinação experimental da viscosidade cinemática foi efetuada pela medição do tempo de escoamento de um volume de biodiesel, fluindo sob gravidade, através do viscosímetro STABINGER 3000 (ANTON PAAR) do LabPetro/UFES, calibrado a temperatura de 40°C. A Viscosidade Cinemática expressa à resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.4. Teor de enxofre

O equipamento utilizado para esta análise foi o ANTEK 9000 do LabPetro/UFES. Esta análise visa determinar o teor de enxofre no biodiesel, os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.5. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor foi determinado no equipamento FLASH POINT ANALYZER modelo HFP 360 (HERZOG) do Laboratório da Transpetro/Vitória. Esta análise permitiu a determinação da menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gerou uma quantidade de vapores que se inflamaram. Tal parâmetro, relacionado à inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseio do biodiesel (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.6. Índice de refração (IR)

A determinação do índice de refração foi feita a 20°C utilizando um refratômetro ABBE modelo G (CARLZEIESS JENA) do Laboratório de Físico-Química/UFES. Por se tratar de uma constante, este índice torna-se útil para detectar a presença de impurezas contidas nas amostras (IAL, 1985).

3.1.7. Ponto de fluidez

A determinação experimental do ponto de fluidez foi efetuada no LabPetro/UFES. A fluidez expressa à resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento, esta resistência varia com a temperatura. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.8. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi feita pelo método potenciométrico num METRON 508 do Labpetro/UFES, visando à determinação da acidez do meio. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo vegetal e do biodiesel; altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, dificultando a sua conversão em biodiesel. No caso do biodiesel, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. (PORTAL DO BIODIESEL, 2007).

3.1.9. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM)

As análises de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas foram realizadas utilizando-se cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC-17A, acoplado à espectrômetro de massas, modelo QP-5000 (Shimadzu) do LabPetro/UFES, empregando-se coluna capilar de sílica fundida DB-5 (5% difenildimetilsiloxano), com 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μm , e Hélio como gás carreador. As condições de operação do cromatógrafo gasoso foram: pressão interna da coluna de 100 kPa; razão de split de 99; fluxo de gás na coluna de 1,6 mL/min.; temperatura no injetor: 250°C; temperatura no detector: 310°C; programação da coluna: 60°C, 6°C/min. até 310°C. O detector de massas operou com ionização por impacto de elétrons (70 eV) com amplitude de varredura de 40 a 450 m/z.

Uma pequena quantidade de amostra (1 μL) foi transferida através de um capilar para um recipiente limpo e seco onde foi diluída com 1 mL de acetato de etila. Com o auxílio de uma microseringa mediu-se 1 μL desta solução e a amostra foi injetada no aparelho.

A identificação das substâncias foi efetuada através da comparação dos seus espectros de massas com o banco de dados do sistema CG/EM (NIST Registry of Mass Spectral Data `98 Edition for Class Software).

3.1.10. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

Para análise de RMN ^1H foram utilizados espectrômetros Bruker Avance DRX 400 e 500 equipado com um probe direto de 5 mm da USP de Riberão Preto. Os espectros de ^1H foram medidos a temperatura de 300 K, usando 10 mg.mL^{-1} em CDCl_3 como solvente. Tetrametilsilano foi usado como referência interna. Os experimentos foram realizados com as seqüências de pulsos padrão, sugerido pelo fabricante do equipamento. Esta técnica fornece informações para auxiliar a

caracterização dos ésteres e também a determinação da taxa de conversão da reação de transesterificação.

3.1.11. Análise térmica

Curvas de TG foram registradas em equipamento SHIMADZU modelo TGA-50H do Laboratório de Materiais Carbonosos/DFIS/UFES.

Visando a determinação da estabilidade oxidativa as amostras foram acomodadas em cadinhos de ouro e submetidas a fluxo de ar de 30 mL/min, partindo da temperatura ambiente até 700°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para determinação da volatilidade e do ponto de ebulição, as amostras foram acomodadas em cadinho de ouro e submetidas a fluxo de N₂ a 30mL/min, partindo da temperatura ambiente até 700°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2. Procedimentos

3.2.1. Coletas dos frutos e preparação das sementes

3.2.1.1. Frutos da cutieira (*Joannesia princeps* Vell.)

Os frutos da cutieira foram coletados no município de Muqui – ES, em uma árvore com cerca de 20 anos, localizada numa região de recuperação da Mata Atlântica, latitude 20° 57' 7" S, longitude 41° 20' 45" O (GOOGLE EARTH, 2007). Como apresentado na Figura 10.

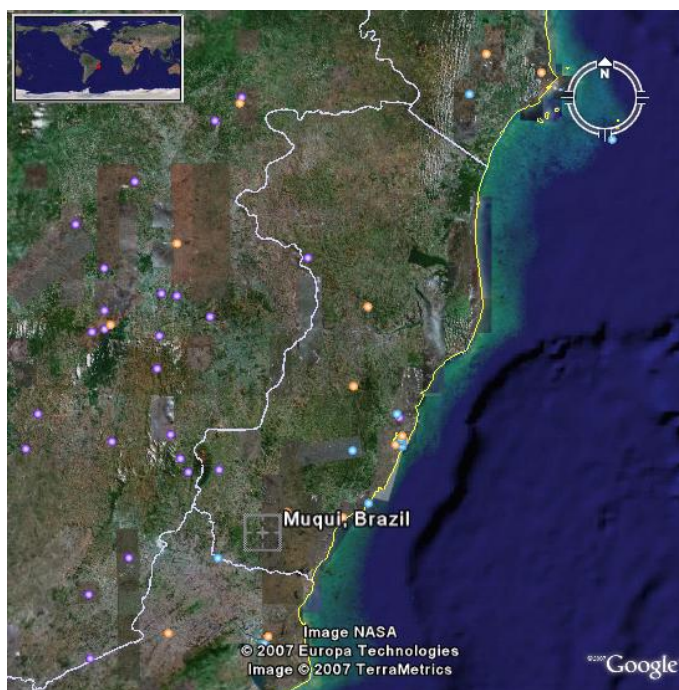


FIGURA 10. Localização geográfica do município Muqui - ES (GOOGLE EARTH, 2007)

A coleta dos frutos foi feita nos meses de Abril, Julho e Setembro após a perda natural do exocarpo por decomposição, Figura 11. Em seguida o endocarpo e a casca das sementes foram removidos e devolvidos para o ambiente local como material orgânico e as sementes armazenadas em embalagem plástica (Figura 12), transportadas para o Laboratório de Química Orgânica - UFES e acondicionadas em refrigerador.



FIGURA 11. Fruto cutieira exo/endocarpo



FIGURA 12. Sementes da cutieira

3.2.1.2. Frutos da munguba (*Pachira aquatica* Aubl.)

Os frutos da munguba foram coletados no município de Vitória – ES, em árvores com cerca de 10 anos utilizadas para urbanização do Campus Universitário de Goiabeiras, longitude 20°19'19"S, latitude 40°20'17"O (GOOGLE EARTH, 2007). Como apresentado na Figura 13.

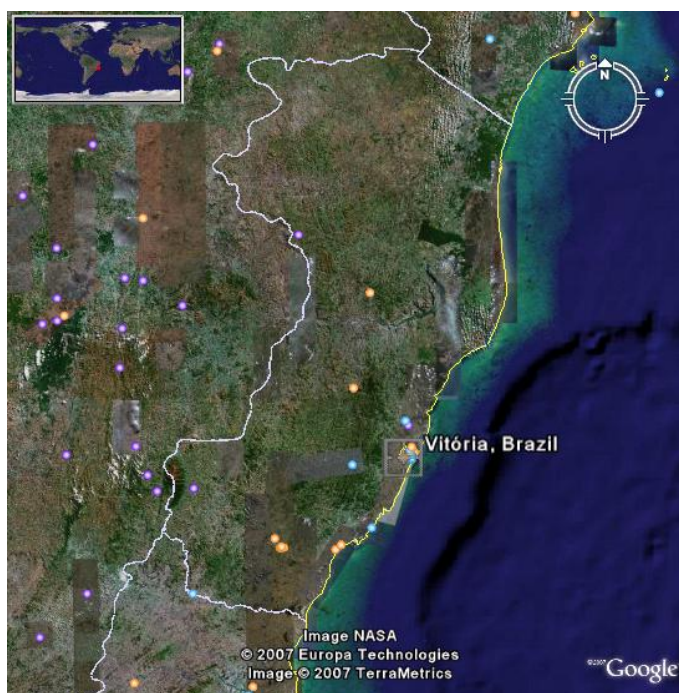


FIGURA 13. Localização geográfica do município Vitória - ES (GOOGLE EARTH, 2007)

A coleta dos frutos foi feita nos meses de Maio a Agosto após abertura espontânea do exocarpo, Figura 14. As sementes, Figura 15, foram recolhidas, cortadas em pequenos pedaços e armazenadas em embalagem plástica; transportadas para o Laboratório de Química Orgânica - UFES e acondicionadas em refrigerador.



FIGURA 14. Fruto munguba exo/endocarpo e sementes



FIGURA 15. Sementes da munguba

3.2.1.3. Preparação das sementes

As sementes da cutieira (*Joannesia princeps* Vell.) e da munguba (*Pachira aquatica* Aubl.) foram colocadas em estufa a 60°C por 2 horas, após secas as sementes foram trituradas e armazenadas em recipientes plásticos no refrigerador.

3.2.2. Extração dos lipídios das sementes da cutieira (*Joannesia princeps* Vell.) e da munguba (*Paquira aquatica* Aulb.)

Foram testados dois sistemas de extração para os lipídios, o sistema de extração por refluxo e sistema de extração por soxhlet, também foram testados dois solventes diferentes o clorofórmio e o hexano. Avaliou-se a eficiência de extração de cada sistema e de cada solvente levando em conta as suas diferenças de polaridade e facilidade de remoção por evaporação.

3.2.2.1. Extração por refluxo

Em um balão 250 mL de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, manta aquecedora, foram adicionados cerca 10 g de castanha, 200 mL de clorofórmio e fragmentos de porcelana porosa. O sistema foi deixado em refluxo por 48 horas. Após o tempo de refluxo deixou-se o sistema esfriar até temperatura ambiente. A mistura foi filtrada analiticamente para um balão e levada para o evaporador rotatório para eliminação do solvente. Este procedimento foi realizado em triplicata para a determinação do rendimento de extração (IKAN, 1991). O procedimento de extração acima também foi realizado utilizando hexano como solvente.

3.2.2.2. Extração por soxhlet

Em um balão 250 mL de fundo redondo equipado com sistema de soxhlet, filtro de celulose e manta aquecedora, foram adicionados cerca de 10 g de castanha, 200 mL de clorofórmio e fragmentos de porcelana porosa. O sistema foi deixado em refluxo por 48 horas. Após o tempo de refluxo deixou-se o sistema esfriar até a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada analiticamente para um balão e levada para o evaporador rotatório para eliminação do solvente. Este procedimento foi realizado em triplicata para a determinação do rendimento de extração (IKAN, 1991).

O procedimento de extração acima também foi realizado utilizando hexano como solvente.

3.2.3. Preparação dos ésteres metílicos (Biodiesel)

3.2.3.1. Planejamento reacional para preparação do biodiesel da cutieira e munguba em meio alcalino

Para análise do comportamento da transesterificação metílica dos óleos da munguba e da cutieira, foram realizados experimentos visando otimizar o rendimento das reações. Foram estudadas três variáveis reacionais sob as seguintes condições experimentais: razão molar metanol:óleo (RM) de 4:1 e 10:1, catálise alcalina com concentrações de 0,5 e 1,5% (m/m, em relação à massa de óleo) para o NaOH e temperaturas de 25 e 50°C. A massa de óleo utilizada em cada experimento foi mantida constante em $10,0 \pm 0,2$ g e o tempo 30 minutos. Foram realizados experimentos denominados de parâmetros de comparação sob condições intermediárias àquelas descritas acima, a saber: RM de 6:1, concentração de álcali de 1,0% em relação à massa de óleo e temperatura de 45°C (Tabela 4) (TOMASEVIC et al., 2003). Com base nos resultados obtidos a partir das triplicatas do ponto central, foi determinado o melhor rendimento da reação de transesterificação (KUCEK, 2004).

TABELA 4. Estudo das condições reacionais para a reação de transesterificação do óleo da cutieira e da munguba.

Experimento	% de catalisador	Temperatura (°C)	Razão Molar
1	0,5	25	4:1
2	0,5	25	10:1
3	1,5	25	4:1
4	1,5	25	10:1
5	1,5	50	10:1
6	1,5	50	4:1
7	0,5	50	10:1
8	0,5	50	4:1
PC*	1,0	45	6:1

PC* : Parâmetro de Comparação, realizado em triplicata.

3.2.3.2. Preparação do biodiesel da munguba

Para preparação dos ésteres metílicos do óleo da munguba (biodiesel) foram adicionados 30 g do óleo vegetal, 14,3 mL de metanol e 0,15 g de hidróxido de sódio (catalisador alcalino) a um balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, banho de óleo de silicone e agitador magnético com aquecimento. A mistura foi agitada por 30 minutos a uma temperatura de 55°C. Após esse tempo, a mistura foi resfriada e adicionada a um funil de separação. A fase contendo os ésteres foi separada da fase contendo glicerol, metanol, e resíduos de catalisador, pela adição de uma solução metanólica de ácido cítrico 50% e lavagem com água quente (3X50mL), até a neutralidade. Os ésteres foram secos com sulfato de sódio anidro e após filtração determinou-se o rendimento. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada, usando como eluente uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 85: 15: 1 (v/v/v). A revelação foi feita com vapor do iodo (TOMASEVIC et al., 2003).

3.2.3.3. Preparação do biodiesel da cutieira

Para preparação dos ésteres metílicos do óleo da cutieira (biodiesel) foram adicionados 30 g do óleo vegetal, 14,0 mL de metanol e 0,15 g de hidróxido de sódio (catalisador alcalino) a um balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, banho de óleo de silicone e agitador magnético com aquecimento. A mistura foi agitada por 30 minutos a uma temperatura de 55°C. Após esse tempo, a mistura foi resfriada e adicionada a um funil de separação. A fase contendo os ésteres foi separada da fase contendo glicerol, metanol, e resíduos de catalisador, pela adição de uma solução metanólica de ácido cítrico 50% e lavagem com água quente (3X50mL), até a neutralidade. Os ésteres foram secos com sulfato de sódio anidro e após filtração determinou-se o rendimento. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada, usando como eluente uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 85: 15: 1 (v/v/v). A revelação foi feita com vapor do iodo (TOMASEVIC et al., 2003).

4. RESULTADO E DISCUSSÕES

4.1. Métodos de extração dos lipídios

Em espécies oleaginosas ricas em óleo vegetal (lipídios) a obtenção do óleo pode ser feita por meio de extração mecânica (esmagamento), extração com solvente e/ou extração mista.

A princípio, a seleção da forma de extração dos lipídios depende principalmente do teor de óleo encontrado nas oleaginosas (PARENTE, 2003). A Tabela 5 apresenta a forma de extração mais adequada para o teor de lipídios presentes nas espécies oleaginosas.

TABELA 5. Sistema de extração de lipídios (PARENTE, 2003)

Forma de extração dos lipídios	Teor de lipídios
Mecânica	Alto (> 35% em peso)
Por solvente	Baixo (< 25% em peso)
Mista	Médio (entre 25% e 35% em peso)

Apesar de a cutieira (AVELAR et al., 2006) e a munguba (FILHO et al., 2006) apresentarem teores de lipídios maiores que 35%, o método de extração por solvente foi escolhido por apresentar uma melhor adequação a escala de laboratório e os ensaios realizados foram os de extração por refluxo e extração por soxhlet, objetivando a escolha do método que apresente uma melhor eficiência na extração. Também foram testados dois solventes diferentes o clorofórmio e o hexano de modo a verificar o mais adequado para extrair os lipídios.

4.1.1. Eficiência de extração no sistema de refluxo

A Tabela 6 apresenta os rendimentos de extração obtidos para o sistema de refluxo e os valores observados indicam que para este sistema de extração o clorofórmio apresentou um maior rendimento de extração tanto para cutieira como para munguba, sendo, portanto o solvente mais adequado para extrair os lipídios.

TABELA 6. Rendimento de extração utilizando o sistema de refluxo

Castanha	Clorofórmio	Hexano
Cutieira	43,1 ± 0,5	35,9 ± 0,1
Munguba	34,2 ± 0,2	32,3 ± 0,1

4.1.2. Eficiência de extração no sistema de soxhlet

Os valores observados na Tabela 7 mostram que o clorofórmio é o solvente mais adequado na extração por soxhlet, pois apresentou um maior rendimento de extração tanto para cutieira como para munguba.

TABELA 7. Rendimento de extração utilizando o sistema de soxhlet

Castanha	Clorofórmio	Hexano
Cutieira	44,3 ± 0,4	36,1 ± 0,3
Munguba	39,2 ± 0,2	30,8 ± 0,5

Verifica-se que valores encontrados para o teor de lipídios nas duas espécies oleaginosas são elevados se comparados com espécies como: algodão que varia de 14 - 25% (BELTRÃO, 1999), milho de 8 - 10% (DANTAS, 2006) e soja de 16 - 22% (STERN et al., 1991).

O sistema utilizado para extração bem como o solvente influencia diretamente no rendimento de extração dos óleos.

Os dois sistemas apresentaram pequenas variações na eficiência de extração, sendo que o sistema de extração por soxhlet apresentou resultados melhores que o por refluxo, este fato pode ser explicado pela facilidade de remoção dos resíduos de óleo presente nas castanhas durante o processo de filtração.

Quando comparamos os rendimentos obtidos entre os solventes, independentemente do sistema de extração o clorofórmio apresentou um maior rendimento, por ser mais polar e menos seletivo do que o hexano, o que sugere que outros compostos além dos triglicerídeos foram extraídos.

4.2. Determinação das propriedades físico-químicas dos óleos extraídos da cutieira e da munguba

Os resultados obtidos na determinação das propriedades físico-químicas dos óleos extraídos da cutieira e da munguba estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8. Propriedades físico-químicas dos óleos *in natura* extraídos das castanhas

Castanha	Massa Específica g/cm ³ ASTM D1298	Viscosidade mm ² /s ASTM D445	Acidez mgKOH/g óleo ASTM D664	Ponto de fluidez °C ASTM D97	Índice de Refração -
Cutieira	1,0034	12,677	0,2830	-21,1	1,4720
Munguba	1,0260	15,041	< 0,1	9,0	1,4269

Os óleos da cutieira e da munguba possuem comportamentos similares aos óleos de soja, mamona e dendê (NETO e ROSSI, 2000) para as propriedades físico-químicas dos óleos *in natura*, como massa específica e índice de refração. Já os valores encontrados para viscosidade cinemática e o índice de acidez no óleo da cutieira e da munguba não são semelhantes aos dos óleos acima citados, mas permite de maneira satisfatória a transformação em biodiesel. O índice de acidez indica uma pequena quantidade de ácidos graxos livres o que reduz a possibilidade da reação de saponificação competir com a reação de transesterificação (FERRARI et al., 2005).

Através da análise dos valores do ponto de fluidez para os dois óleos pode-se dizer que mesmo a temperaturas baixas o óleo de cutieira apresenta fluidez, indicando que em sua composição há uma predominância de ésteres provenientes de ácidos graxos insaturados (baixo ponto de fusão). O mesmo não ocorre para a munguba, que à temperatura ambiente o seu óleo possui baixa fluidez, indicando que em sua composição há predominância de ésteres oriundos de ácidos graxos saturados (alto ponto de fusão).

4.3. Preparação dos ésteres metílicos (Biodiesel)

4.3.1. Estudo das condições reacionais para preparação do biodiesel de cutieira e munguba em meio alcalino

Os ésteres metílicos (biodiesel) foram produzidos por reação de transesterificação alcalina dos óleos de cutieira e munguba *in natura* e os resultados obtidos no estudo para determinação das melhores condições experimentais para a reação, bem como os rendimentos para cada experimento, estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9. Resultados observados no estudo da melhor condição para a reação de transesterificação dos óleos da cutieira e munguba

Experimento	% de catalisador	Temperatura (°C)	Razão Molar	Rendimento cutieira %	Rendimento munguba %
1	0,5	25	4:1	55,1	58,4
2	0,5	25	10:1	51,7	50,9
3	1,5	25	4:1	44,1	42,4
4	1,5	25	10:1	51,4	52,4
5	1,5	50	10:1	53,5	55,7
6	1,5	50	4:1	55,4	56,2
7	0,5	50	10:1	63,1	68,3
8	0,5	50	4:1	57,5	57,9
PC	1,0	45	6:1	60,1	62,0

As análises dos dados observados nesses experimentos permitiram verificar que todas as variáveis testadas influenciaram no rendimento da reação de transesterificação, porém a condição experimental que permitiu a obtenção de um melhor rendimento reacional tanto para a cutieira, 63,1%, como para a munguba, 68,3% foi: razão molar metanol:óleo (RM) de 10:1, catálise alcalina com concentração de 0,5% (m/m, em relação à massa de óleo) para o NaOH e uma temperatura de 50°C.

As perdas ocorridas na reação de transesterificação podem ser atribuídas à formação de sabão e solubilização durante a etapa de purificação do biodiesel. A formação de sabão pode ser devido ao álcool metílico utilizado não ser anidro, visto que o mesmo foi utilizado sem purificação prévia e a água é um dos agentes causadores de reações paralelas de saponificação que reduz a eficiência da reação de transesterificação (MA e HANNA, 1999).

4.4. Preparação do biodiesel da cutieira e da munguba

Os ésteres metílicos (biodiesel) foram preparados de forma simples e eficiente, onde a partir dos resultados encontrados no estudo das condições reacionais para a reação de transesterificação foi possível realizar o experimento de forma otimizada, (razão molar metanol:óleo (RM) de 10:1, catálise alcalina com concentrações de 0,5% (m/m, em relação à massa de óleo) para o NaOH e temperaturas de 50°C), obtendo-se o melhor rendimento, levando-se em consideração as variáveis testadas. No que diz respeito ao processo de purificação do biodiesel produzido verificou-se que quando a lavagem com água foi realizada a temperaturas acima de 75°C praticamente não se observou emulsões e quando foi feito a temperaturas mais baixas as emulsões ocorriam principalmente na preparação do biodiesel de munguba.

4.5. Verificação da ocorrência da transesterificação e a determinação da taxa de conversão

4.5.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foi empregada com a finalidade de caracterização dos ésteres metílicos que compõem os biodieseis preparados a partir dos óleos da cutieira e munguba e determinar a taxa de conversão dos lipídios em ésteres metílicos (biodiesel).

Foram obtidos os espectros de RMN ^1H dos óleos da cutieira *in natura* (Figura 16) e da munguba *in natura* (Figura 17) e estes espectros evidenciaram oito conjuntos de sinais, que foram identificados como: a) hidrogênios olefínicos e um hidrogênio metínico do glicerol; b) hidrogênios metilênicos do glicerol; c) hidrogênios dialilmetilênicos; d) grupos de hidrogênios metilênicos α -carboxílicos; e) grupos de hidrogênios vizinhos aos carbonos insaturados; f) grupos de hidrogênios metilênicos

vizinhos aos grupos CH_2 alílicos; g) grupos de hidrogênios metilênicos vizinhos aos átomos de carbonos saturados; e h) grupos de hidrogênio metílicos terminais.

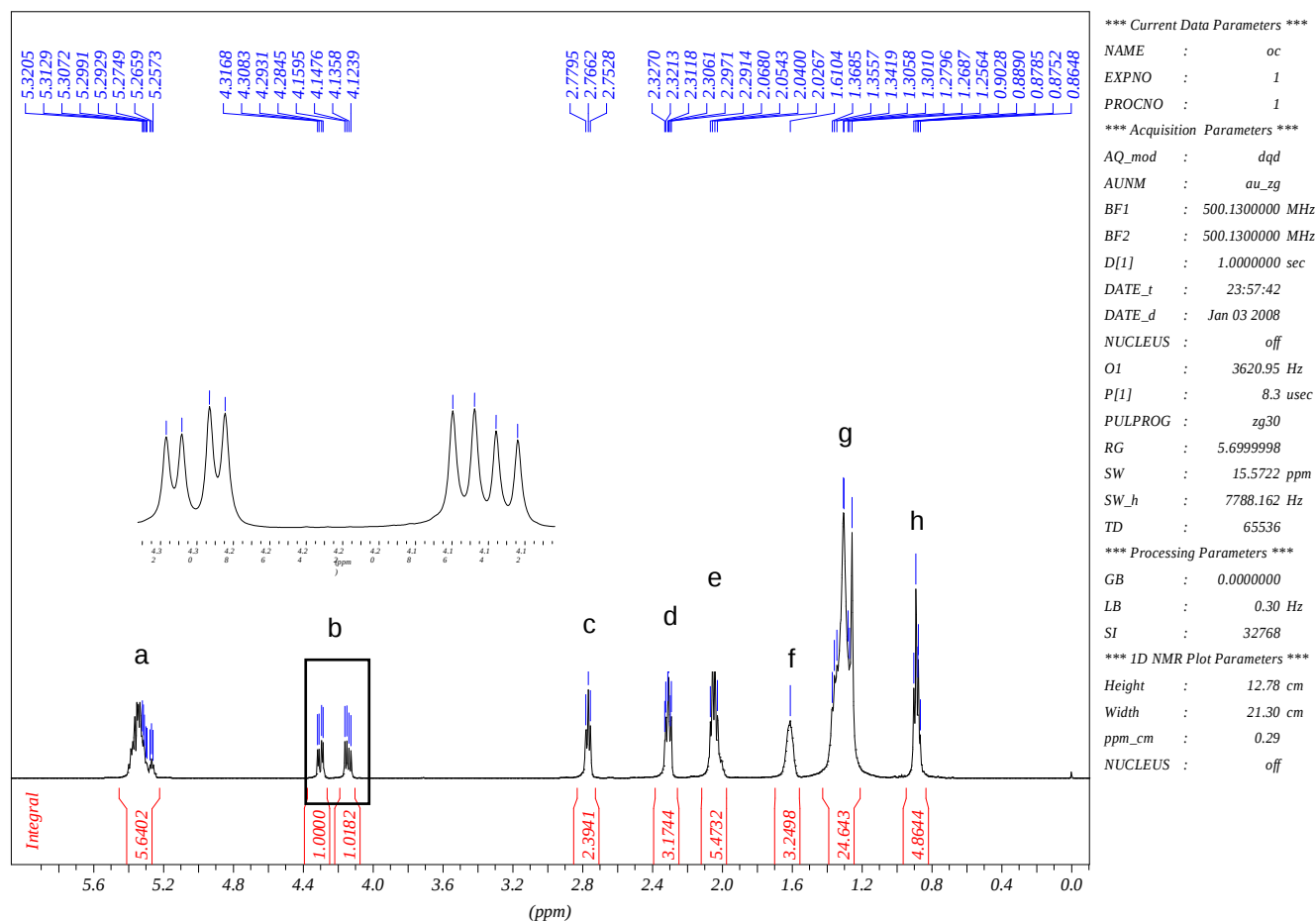


FIGURA 16. Espectro de RMN ^1H do óleo de cutieira *in natura* feito em CDCl_3 , mostrando os sinais na região de 0 a 6,00 ppm.

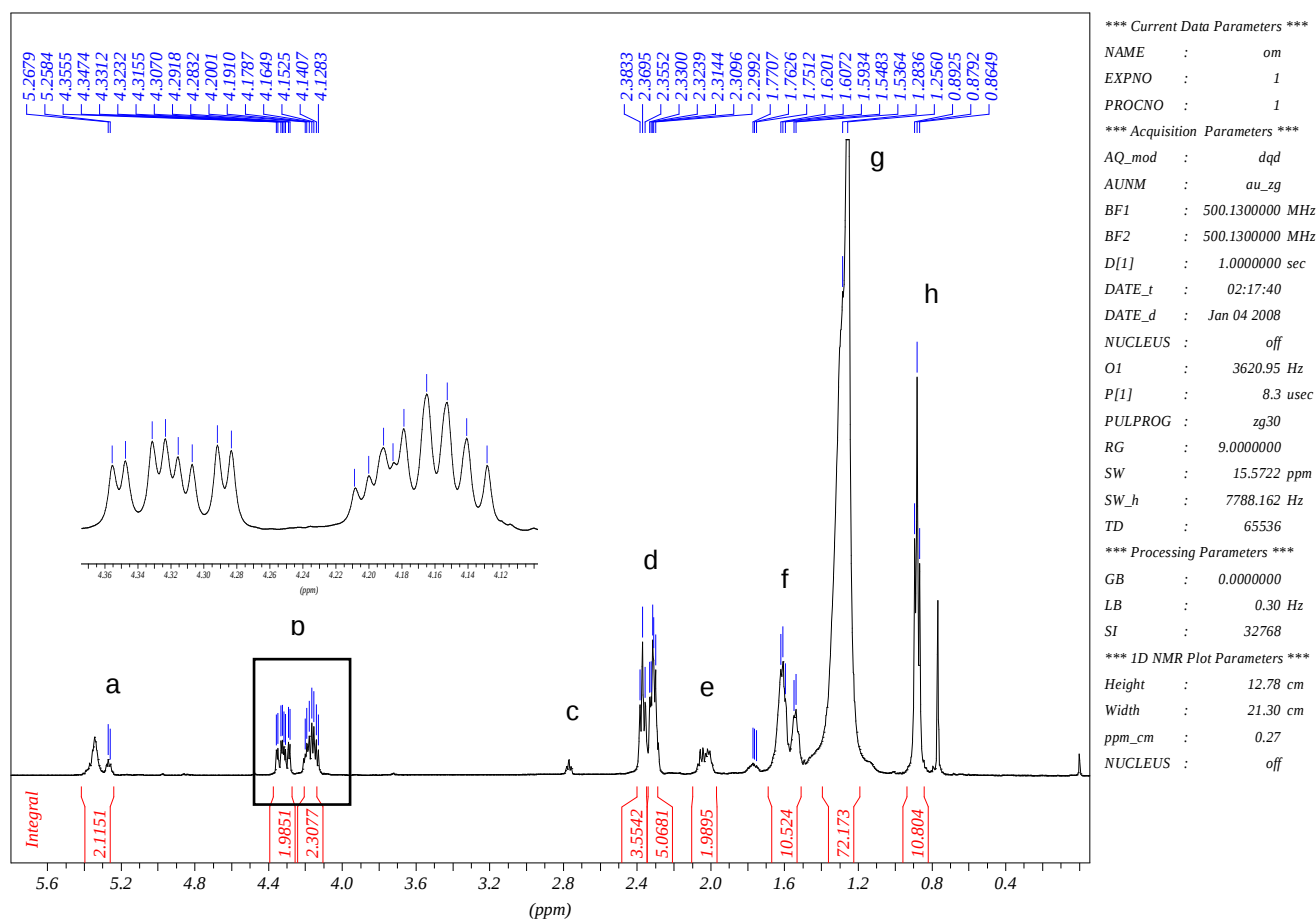


FIGURA 17. Espectro de RMN ^1H do óleo de munguba *in natura* feito em CDCl_3 , mostrando os sinais na região de 0 a 6,00 ppm.

Nos espectros de RMN ^1H foram destacados os sinais dos hidrogênios dos grupos metilênicos do glicerol na faixa de 4,00 a 4,50 ppm representados na forma de multipletes, que caracterizam a presença de triglicerídeos.

A Figura 18 apresenta uma visão geral da estrutura dos triglicerídeos encontrados em óleos vegetais, onde os hidrogênios foram destacados e sinalizados em um espectro genérico de RMN ^1H para um triglicerídeo (Figura 19) (KUCEK, 2004).

Nos espectros de RMN ^1H do biodiesel de cutieira (Figura 20) e munguba (Figura 21) obtidos por transesterificação metílica, pode-se observar a ausência dos sinais dos hidrogênios característicos dos triglicerídeos na faixa de 4,00 a 4,50 ppm e o aparecimento de um singlete intenso em 3,67 ppm referente aos hidrogênios do éster metílico.

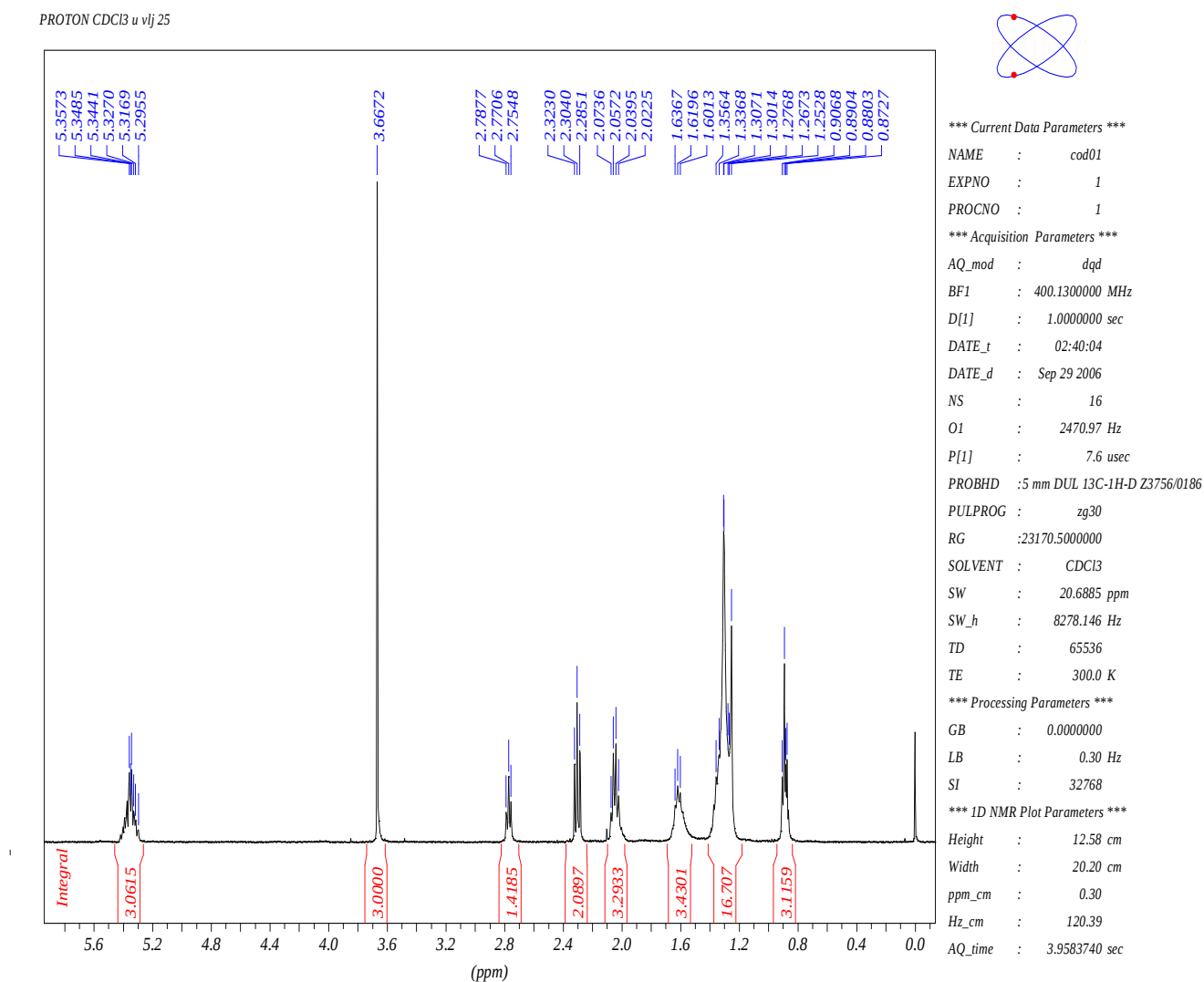


FIGURA 20: Espectro de RMN ^1H do biodiesel da cutieira

PROTON CDC13 u vlj 24

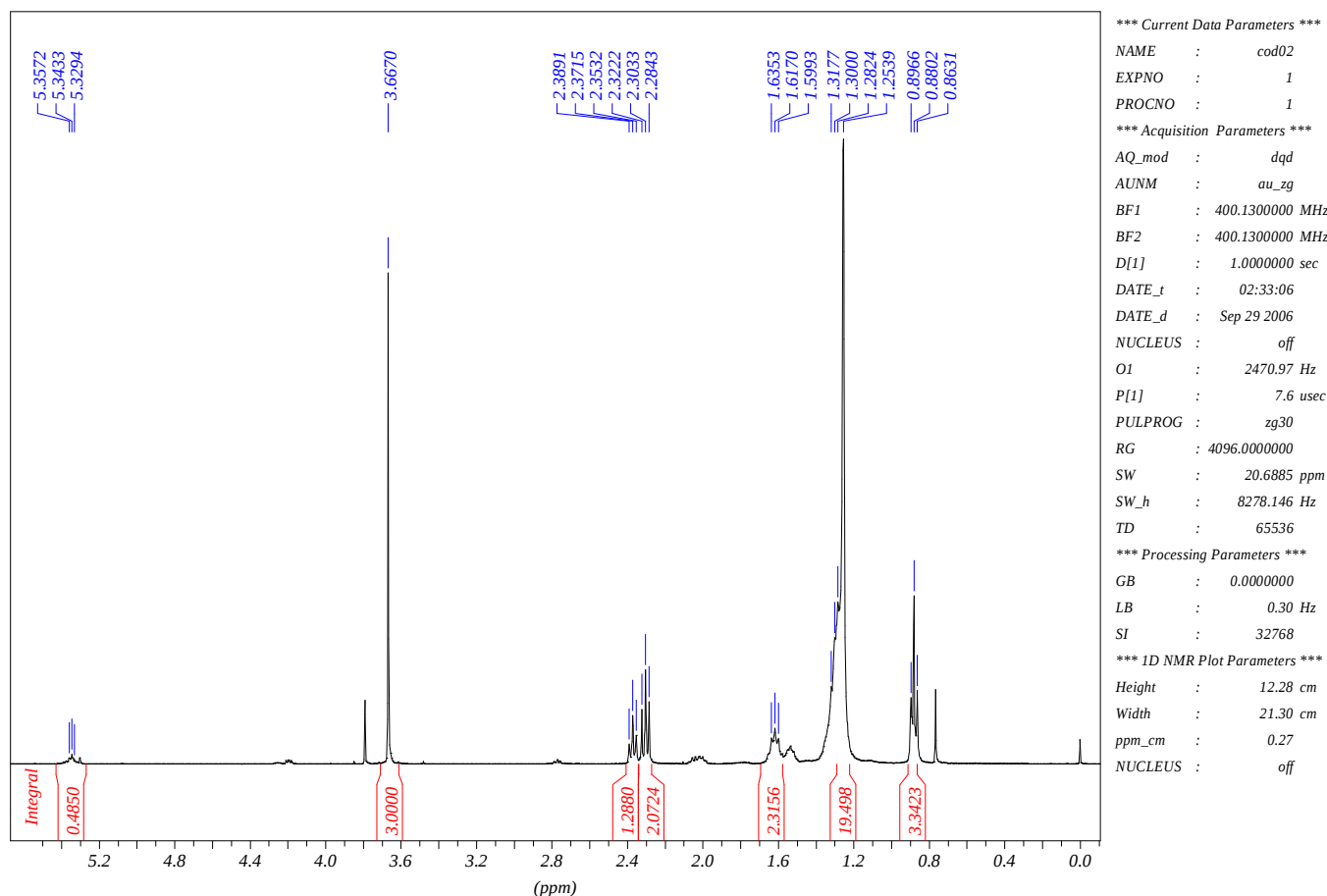


FIGURA 21. Espectro de RMN ^1H do biodiesel da munguba

Na análise dos espectros de RMN ^1H dos biodieseis, podemos destacar alguns deslocamentos característicos de determinados tipos de hidrogênio. Um destes sinais é o singlete dos hidrogênios da metoxila ($-\text{OCH}_3$), em 3,69 ppm, indicando a presença de ésteres metílicos.

Foram ampliados outros sinais que foram importantes para a atribuição de alguns dos hidrogênios presentes no biodiesel da cutieira e da munguba, a fim de uma discussão geral utilizou-se o espectro de RMN ^1H do biodiesel da munguba.

A Figura 22 mostra um multipeto com deslocamento químico de 5,30 a 5,40 ppm relativo aos hidrogênios vinílicos, indicando a presença de ésteres insaturados nos biodieseis.

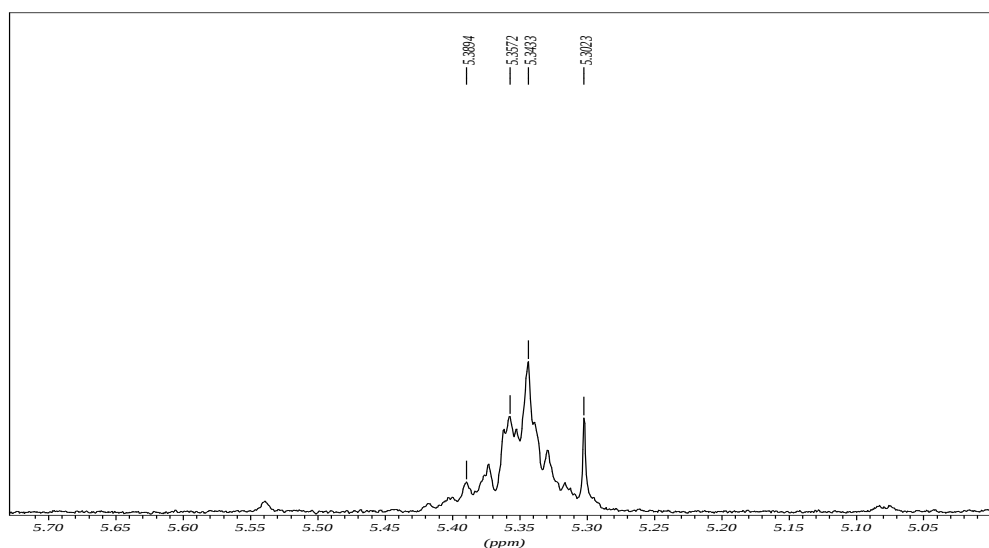


FIGURA 22. Ampliação do sinal de 5,30 a 5,40 ppm do espectro de RMN ^1H do biodiesel da munguba

A Figura 23 se refere ao tripleto com deslocamento de 2,77 a 2,79 ppm relativo ao hidrogênio alílico localizado entre duas ligações duplas, o que indica a presença de éster com duplas conjugadas. A *constante de acoplamento escalar* (J) calculada para este tripleto é 6,6 Hz ($\sim 7,0$), indicando um acoplamento destes hidrogênios com hidrogênios vinílicos.

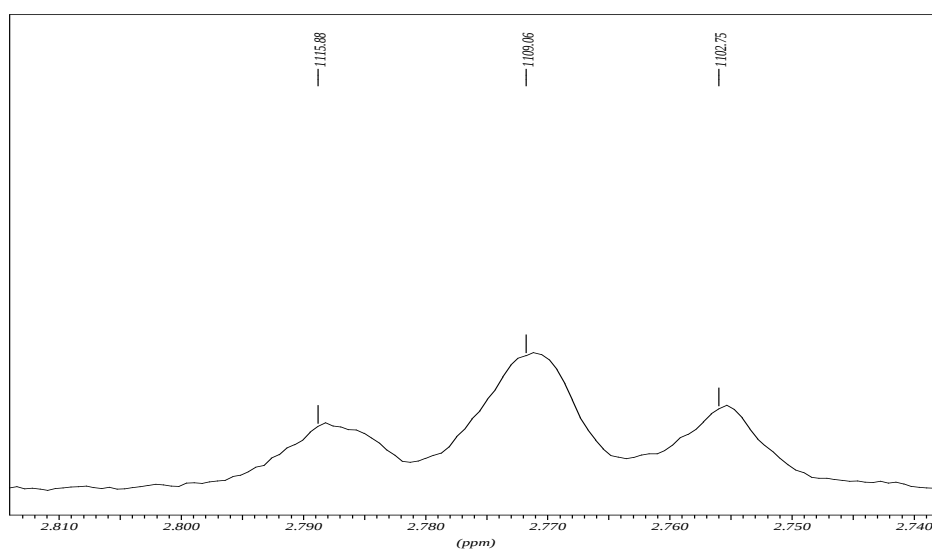


FIGURA 23. Ampliação do sinal de 2,77 a 2,79 ppm do espectro de RMN ^1H do biodiesel da munguba

A Figura 24 se refere a dois tripletos com deslocamento de 2,27 a 2,41 ppm relativos a hidrogênios alfa carbonílicos $[R-CH_2COOCH_3]$. A *constante de acoplamento escalar (J)* calculada para o tripleto em frequência mais alta é 7,2 Hz (~7,0), e do tripleto em frequência mais baixa é de 7,6 Hz (~7,5), esses valores indicam acoplamento destes hidrogênios com os hidrogênios do grupo $(-CH_2-)$ vizinhos a eles.

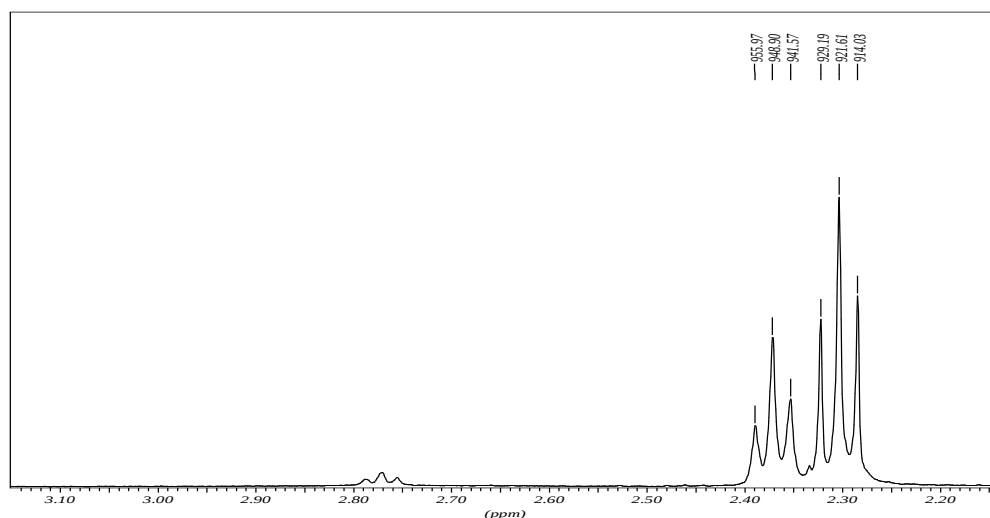


FIGURA 24. Ampliação do sinal de 2,27 a 2,41 ppm do espectro de RMN 1H do biodiesel da munguba

A Figura 25 mostra os sinais de deslocamento químico de 2,00 a 2,07 ppm e de 1,50 a 1,65 ppm. O multipletto com deslocamento de 2,00 a 2,07 ppm foi atribuído à hidrogênios alílicos $[RCH_2-CH=CH-CH_2-[CH_2]_n-COOCH_3]$, indicando a presença de ésteres insaturados. O multipletto com deslocamento de 1,50 a 1,65 ppm foi atribuído à hidrogênios beta carbonílicos $[RCH_2-CH_2-COOCH_3]$.

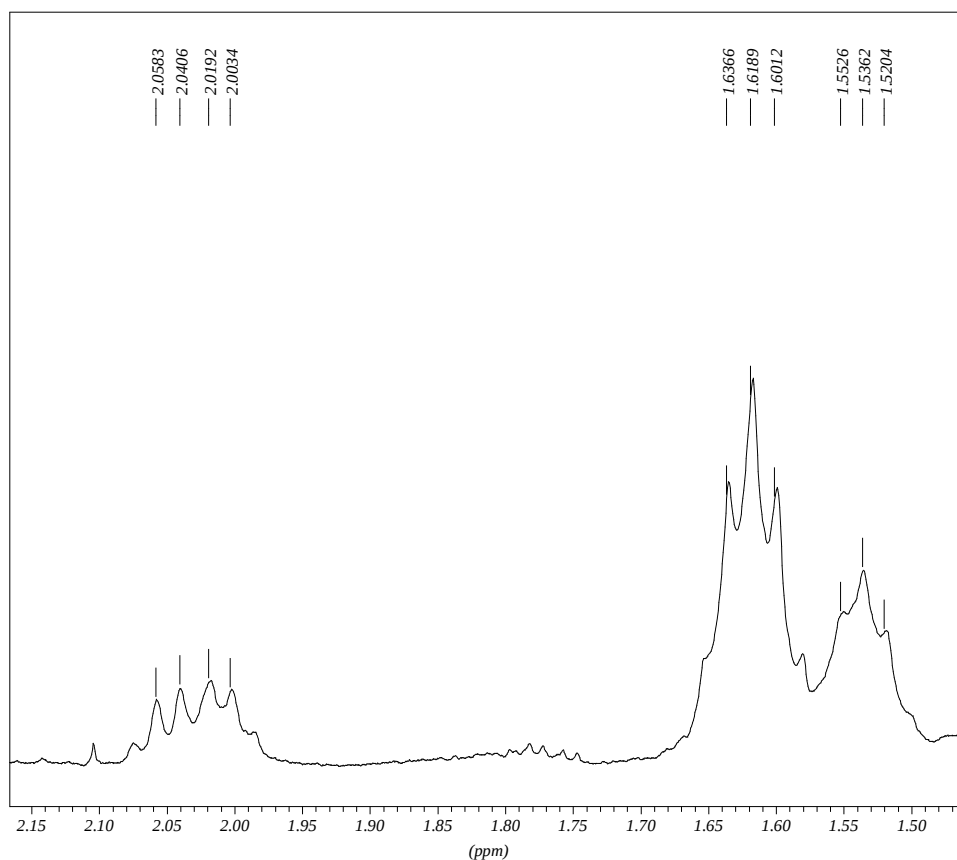


FIGURA 25. Ampliação dos sinais de 2,00 a 2,07 ppm e de 1,50 a 1,65 ppm do espectro de RMN ^1H do biodiesel da munguba

A Figura 26 mostra sinal (triplete) de deslocamento químico de 0,88 ppm atribuídos aos hidrogênios ligados a carbonos primários saturados [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$]. A *constante de acoplamento escalar* (J) calculada para este triplete é 6,8 Hz ($\sim 7,0$), indicando um acoplamento destes hidrogênios com os hidrogênios do grupo ($-\text{CH}_2-$) vizinhos a eles.

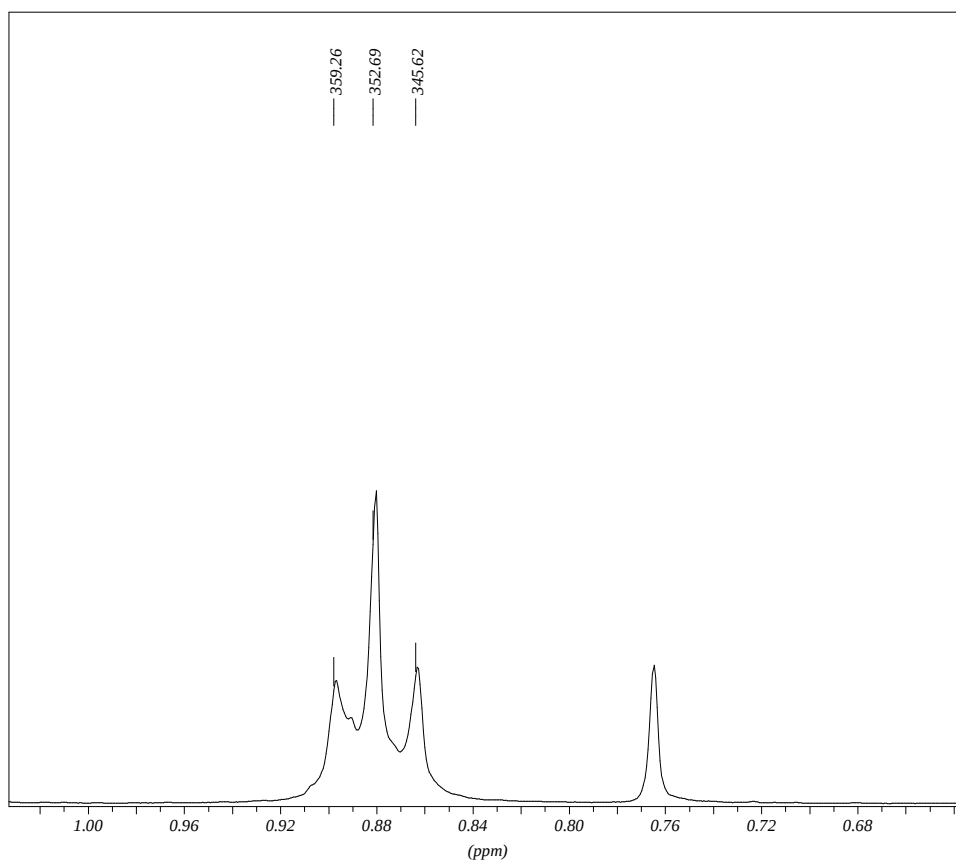


FIGURA 26. Ampliação do sinal de 0,88 ppm do espectro de RMN ^1H do biodiesel da munguba

A análise dos espectros de RMN ^1H do biodiesel da cutieira e da munguba confirmou a formação do biodiesel pelo aparecimento do singlete referente aos hidrogênios da metoxila em 3,69 ppm e a ausência do multipeto referente aos hidrogênios do triglicerídeos na região de 4,00 a 4,50 ppm. Estes espectros mostram que a reação de transesterificação ocorreu com eficiência. A presença de ésteres insaturados foi confirmada pela observação do multipeto centrado em 5,38 ppm e atribuído aos hidrogênios vinílicos e também pelo tripleto em 2,77 ppm ($J= 6,6$ Hz), atribuído ao metileno duplamente alílico.

A taxa de conversão dos triglicerídeos em biodiesel (Tabela 10) foi determinada através de RMN ^1H , utilizando a equação que relaciona o percentual de conversão com a área de integração dos sinais do éster metílico (A_{Me}), em 3,69 ppm, e do metileno (A_{CH_2}), em 2,30 ppm (MEHER et al., 2004).

$$C = 100.(2.A_{\text{Me}}/3.A_{\text{CH}_2})$$

TABELA 10. Valores calculados para taxa de conversão dos triglicerídeos em biodiesel para a cutieira e a munguba

Castanha	Taxa de conversão (%)
Cutieira	97,8
Munguba	84,2

4.6. Estudo da composição do biodiesel

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM) foi utilizada com a finalidade de caracterização dos ésteres metílicos que compõem os biodieseis obtidos a partir da reação de transesterificação dos óleos da cutieira e munguba, identificando os principais ésteres metílicos e quantificando seus teores.

Como nosso interesse foi detectar os ésteres que compõem os biodieseis, foram selecionados e discutidos nos cromatogramas apenas os intervalos correspondentes aos ésteres metílicos encontrados.

Os cromatogramas obtidos para o biodiesel da cutieira (Figura 27) e o da munguba (Figura 28) são apresentados a seguir.

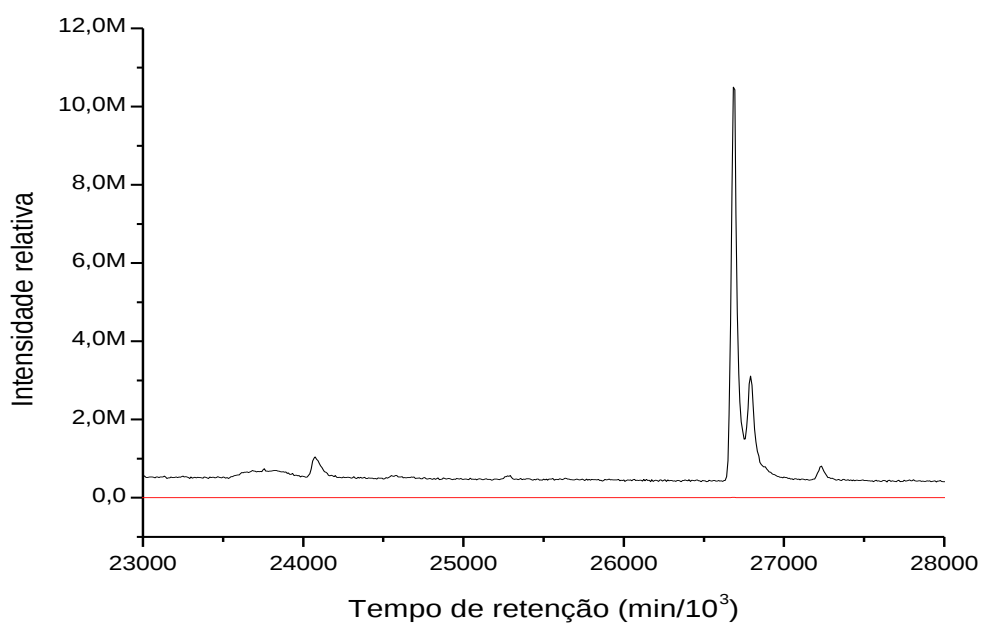


FIGURA 27. Cromatograma do biodiesel da cutieira

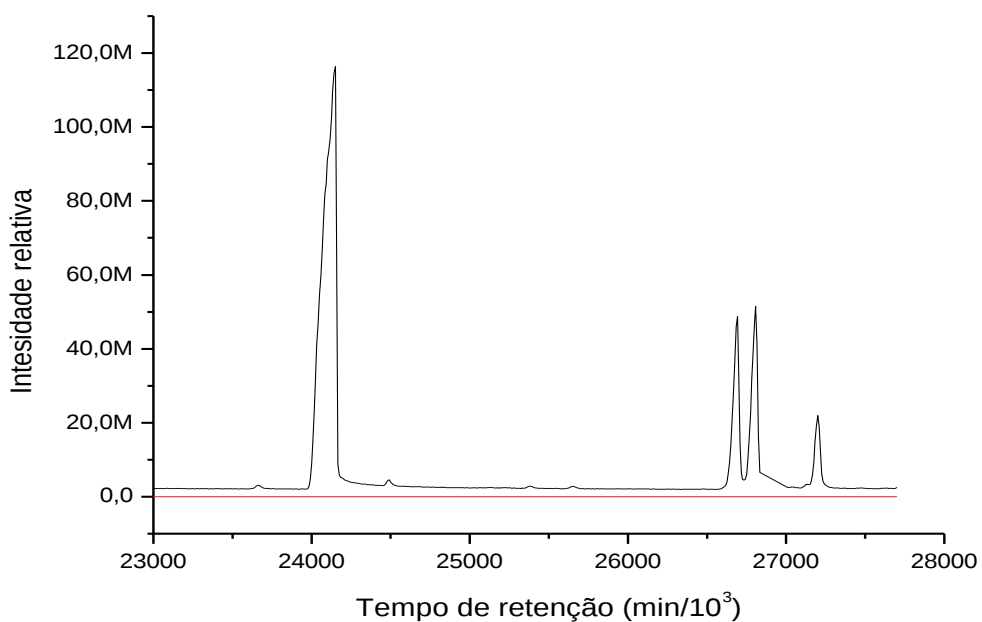


FIGURA 28. Cromatograma do biodiesel da munguba

A determinação da composição química dos ésteres metílicos sintetizados foi realizada pela comparação dos espectros de massas dos constituintes dos

biodieseis com o banco de dados do sistema CG-EM (NIST Registry of Mass Spectral Data '98 Edition for Class Software), utilizando-se índices de similaridades maiores que 95%. A composição relativa e os principais ésteres presentes no biodiesel da cutieira e da munguba são mostrados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11. Principais ésteres que compõem o biodiesel da cutieira

Tempo de retenção (min)	Ésteres metílicos	Estrutura	Massa molar (g/mol)	Percentual
24,074	Palmitato de metila	C 16:0	270	5,7
27,230	Estearato de metila	C 18:0	298	2,8
26,791	Oleato de metila	C 18:1	296	25,6
26,687	Linoleato de metila	C 18:2	294	65,1

Através dos valores de CG-EM indicados na Tabela 11, verifica-se a presença predominante de quatro ésteres metílicos no biodiesel da cutieira: palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e linoleato de metila, sendo o linoleato de metila, 65,1%, o de maior abundância.

Tabela 12. Principais ésteres que compõem o biodiesel da munguba

Tempo de retenção (min)	Ésteres metílicos	Estrutura	Massa molar (g/mol)	Percentual
24,146	Palmitato de metila	C 16:0	270	65,7
27,200	Estearato de metila	C 18:0	298	4,8
26,807	Oleato de metila	C 18:1	296	15,8
26,689	Linoleato de metila	C 18:2	294	11,9

Através dos valores de CG-EM indicados na Tabela 12, observa-se como principais constituintes no biodiesel da munguba os ésteres: palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e linoleato de metila com a predominância do éster saturado palmitato de metila, 65,7%.

Os espectros de massas mostrados nas figuras a seguir, dos ésteres metílicos identificados podem ser agrupados em: ésteres saturados, Figura 29 (estearato e palmitato de metila) e ésteres insaturados, Figura 30 (oleato e linoleato de metila).

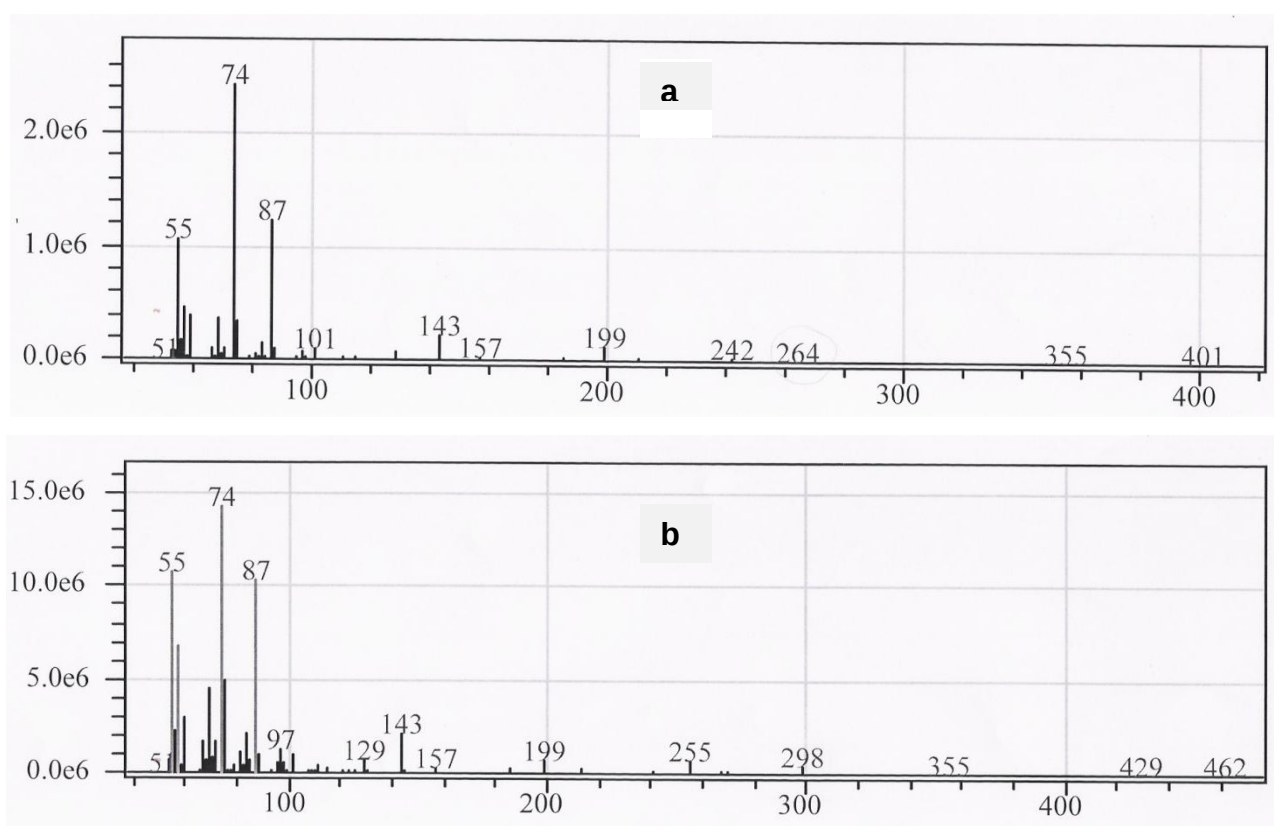


FIGURA 29. Espectro de massa do palmitato de metila (a) e do estearato de metila (b)

Os espectros de massas dos ésteres saturados, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3]$, apresentam como pico base $m/z = 74$. Este pico é relativo ao fragmento: $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$ proveniente de um rearranjo de McLafferty. Outro pico importante é $m/z = 87$ que corresponde ao fragmento $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3]^+$, originada pela fragmentação de quase toda a cadeia saturada.

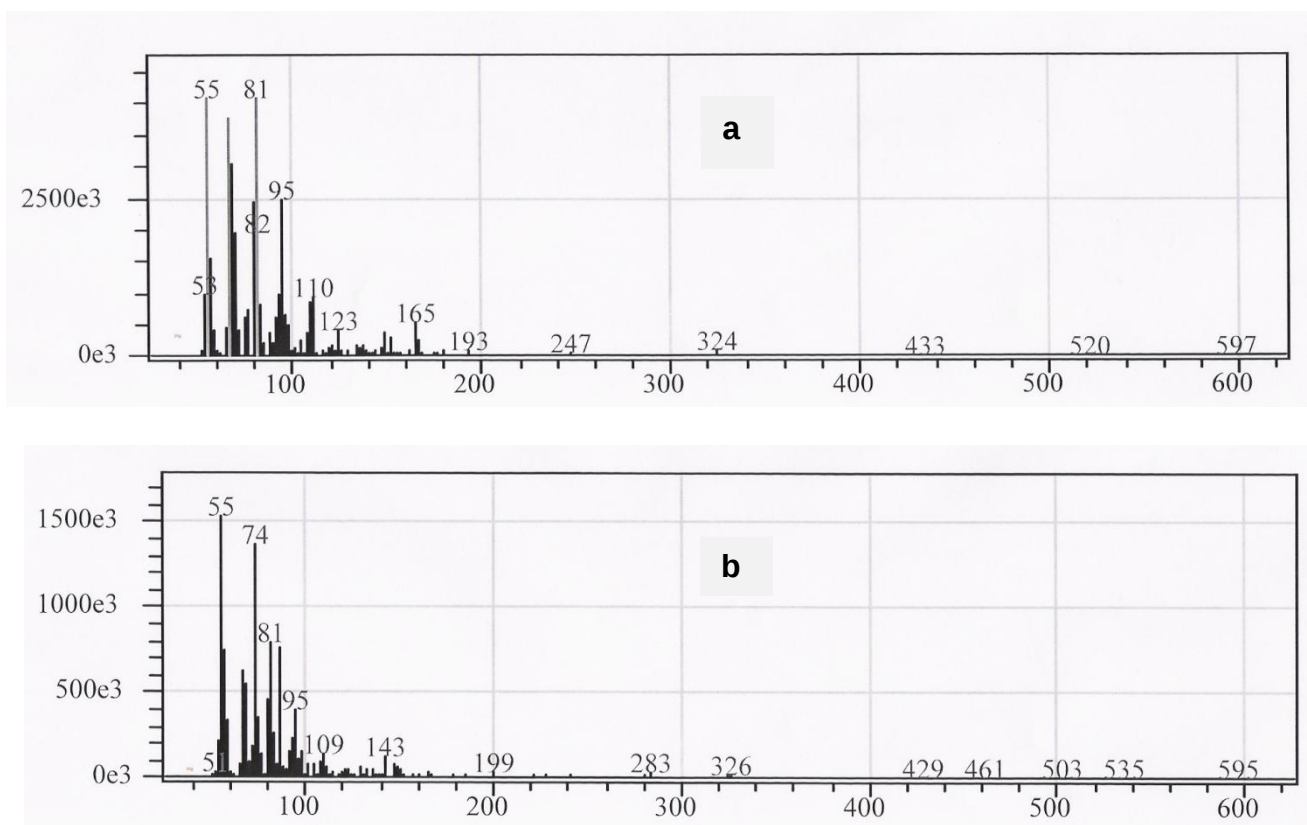


FIGURA 30. Espectro de massa do oleato de metila (a) e do linoleato de metila (b)

Os espectros de massas dos ésteres insaturados apresentam como pico base $m/z = 55$, este pico é relativo ao fragmento: $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2]^+$, que é característica desses compostos. Devido às várias fragmentações que ocorrem este pico também é visto para cadeias saturadas, só que com menor intensidade.

O pico $m/z = 81$, de intensidade expressiva, corresponde ao fragmento $[\text{C}_6\text{H}_9]^+$, indicando fragmentação de uma cadeia longa com insaturação.

4.7. Determinação das propriedades físico-químicas do biodiesel obtido a partir dos lipídios da cutieira e da munguba

Os resultados das propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos na transesterificação dos óleos cutieira e da munguba estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

TABELA 13. Propriedades físico-químicas do biodiesel da cutieira comparado com as especificações para o biodiesel no Brasil segundo a ANP

PROPRIEDADE	MÉTODO ASTM D	LIMITE B100	RESULTADO
			Biodiesel
			Cutieira
Massa específica a 20°C (g/cm ³)	1298	Anotar	0,9168
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	445	Anotar	3,6818
Índice de Acidez, máx. (mg KOH/g)	664	0,80	0,2830
Ponto de Fluidez, máx. (°C)	97	28	-9,0
Água e sedimentos máx. (% volume)	2709	0,050	< 0,050
Sódio + Potássio, max. (mg/kg)	6470	10	0,00232
Teor de Enxofre (% massa)	4294	Anotar	0,00016
Ponto de Fulgor, min. (°C)	93	100,0	110,0

TABELA 14. Propriedades físico-químicas do biodiesel da munguba comparado com as especificações para o biodiesel no Brasil segundo a ANP

PROPRIEDADE	MÉTODO ASTM D	LIMITE B100	RESULTADO
			Biodiesel Munguba
Massa específica a 20°C (g/cm ³)	1298	Anotar	0,9131
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	445	Anotar	6,2353
Índice de Acidez, máx. (mg KOH/g)	664	0,80	0,2767
Ponto de Fluidez, máx. (°C)	97	28	12,0
Água e sedimentos máx. (% volume)	2709	0,050	< 0,050
Sódio + Potássio, max. (mg/kg)	6470	10	0,00167
Teor de Enxofre (% massa)	4294	Anotar	0,0006
Ponto de Fulgor, min. (°C)	93	100,0	115,0

De acordo com os resultados observados, todas propriedades analisadas estão em conformidade com as normas da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003) para os dois biodieseis. Porém, no Brasil a legislação só permite a utilização de biodiesel como aditivo na forma de B2 e B5, assim os biodieseis de cutieira e munguba poderiam ser utilizados na forma de misturas com o diesel de petróleo como exige a legislação brasileira.

4.8. Estudo das propriedades físico-químicas da mistura biodiesel/diesel

Como a proposta inicial do governo brasileiro é a de utilização do biodiesel como aditivo numa proporção de 2 a 5% misturado ao diesel de petróleo (Portaria 42 de ANP de 2004 e a Lei nº 11.097 de 2005), propusemos então, a verificação das propriedades da mistura biodiesel/diesel em diferentes proporções. Portanto decidiu-se avaliar as misturas B2, B5 e B20, para ambos os biodieseis preparados e os resultados obtidos estão na Tabela 15 e 16.

Tabela 15. Propriedades físico-químicas da mistura biodiesel cutieira/diesel

PROPRIEDADE	LIMITE Diesel D	RESULTADO		
		B2	B5	B20
Massa específica, 20°C (g/cm ³)	0,820-0,880	0,8371	0,8371	0,8510
Viscosidade Cinemática, 40°C (mm ² /s)	1,6-6,0	3,6147	3,6518	3,6305
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	-	0,0392	0,0661	0,1070

Tabela 16. Propriedades físico-químicas da mistura biodiesel munguba/diesel

PROPRIEDADE	LIMITE Diesel D	RESULTADO		
		B2	B5	B20
Massa específica, 20°C (g/cm ³)	0,820-0,880	0,8358	0,8390	0,8543
Viscosidade Cinemática, 40°C (mm ² /s)	1,6-6,0	3,6714	3,6699	4,0991
Índice de acidez, máx., (mg KOH/g)	-	0,0776	0,1205	0,2050

A Figura 31 mostra a variação da massa específica na mistura biodiesel/diesel de B0 a B100.

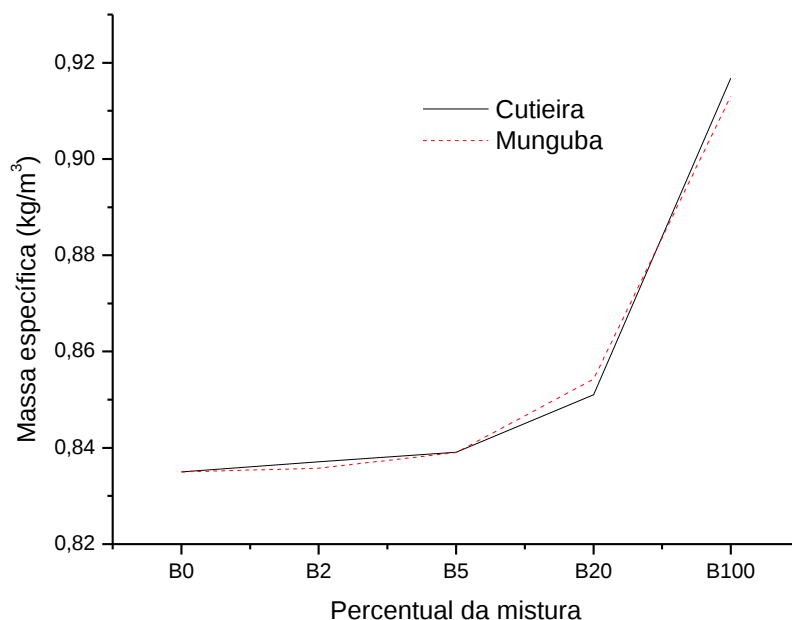


FIGURA 31. Comportamento da massa específica da mistura biodiesel/diesel

O comportamento de ambas as misturas (biodiesel cutieira/diesel e biodiesel munguba/diesel) são muito semelhantes em todas as proporções analisadas. As misturas preparadas com frações mássicas até 20% de biodiesel de cutieira e de munguba mostraram-se dentro dos limites especificados pela portaria da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003) para a massa específica do óleo diesel de petróleo tipo D (metropolitano), utilizado nas misturas (0,820 a 0,880 g/cm³). O que torna possível a utilização dos mesmos como aditivos para o óleo diesel de petróleo.

A Figura 32 mostra a variação da viscosidade na mistura biodiesel/diesel de B0 a B100.

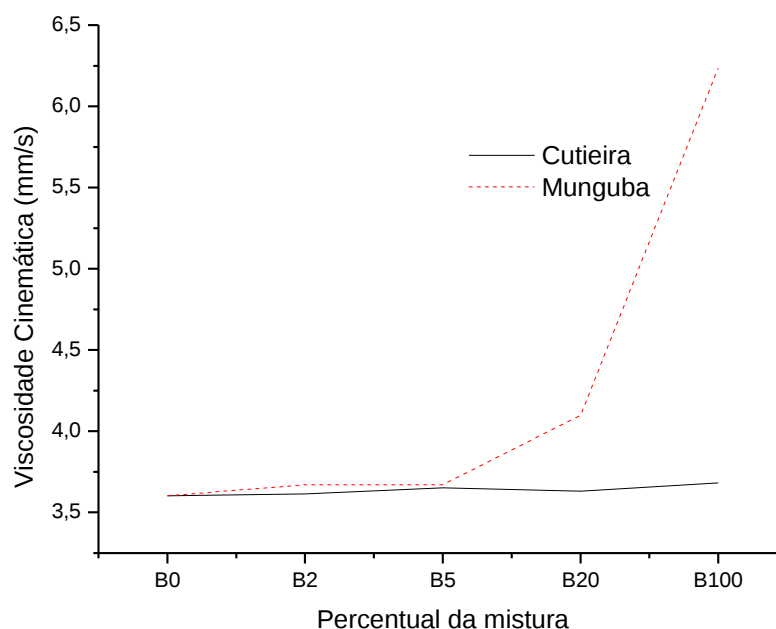


FIGURA 32. Comportamento da viscosidade da mistura biodiesel/diesel

O comportamento das misturas é muito semelhante até B5, após esse valor o biodiesel de munguba passa a alterar a viscosidade cinemática da mistura de forma bem acentuada, o mesmo não ocorre com o biodiesel de cutieira.

Quando comparando com os limites especificados pela ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003) para a viscosidade cinemática do óleo diesel tipo D (metropolitano), utilizado nas misturas, que compreende o intervalo de 1,6 a 6,0 mm²/s a 40°C, as misturas preparadas com frações mássicas até 20% de biodiesel de cutieira e de munguba mostraram-se dentro dos limites especificados pela portaria, o que permite a utilização dos mesmos como aditivos.

A Figura 33 mostra a variação da acidez na mistura biodiesel/diesel de B0 a B100.

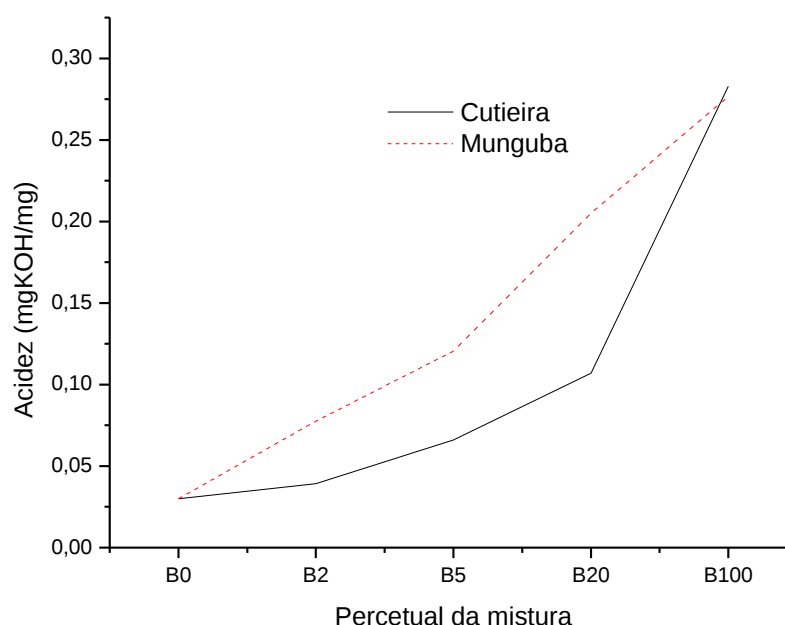


FIGURA 33. Comportamento da acidez da mistura biodiesel/diesel

O comportamento das misturas é distinto no que diz respeito à acidez, porém nem uma das misturas ultrapassa o limite máximo estabelecido para o diesel de acordo com as resoluções da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003). A influência do biodiesel no diesel de petróleo altera a acidez, mas não de forma a torná-lo desconforme.

4.9. Estudo termoanalítico do óleo de cutieira e munguba e dos biodieseis obtidos a partir desses óleos

A análise térmica (TG/DTG) foi utilizada com a finalidade de identificar o perfil da termodecomposição dos óleos e compará-los com o do produto da reação de

transesterificação metílica (biodiesel). E também a partir das análises determinar propriedades físicas tanto dos óleos como dos biodieseis obtidos.

4.9.1. Influência da atmosfera

Para verificar a dependência do perfil termogravimétrico dos óleos da cutieira e da munguba e dos seus respectivos biodieseis, obtido pela rota metílica, em função da atmosfera, as amostras foram aquecidas até 700°C, utilizando atmosfera de ar (oxidante) e nitrogênio (inerte), com o objetivo de verificar a ocorrência de mudanças decorrentes das diferentes atmosferas.

Os perfis das curvas TG obtidos a partir dos óleos da cutieira e da munguba nas diferentes temperaturas estão ilustradas na Figura 34 (óleo de cutieira) e Figura 35 (óleo de munguba).

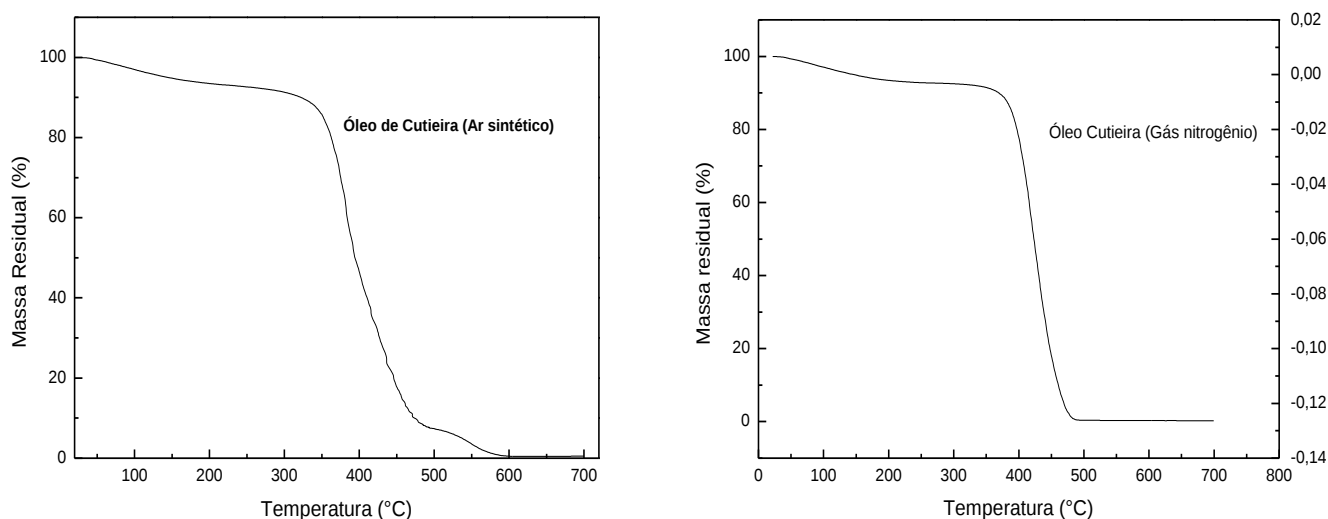


FIGURA 34. Curvas de TG do óleo da cutieira em atmosferas de ar sintético e N₂

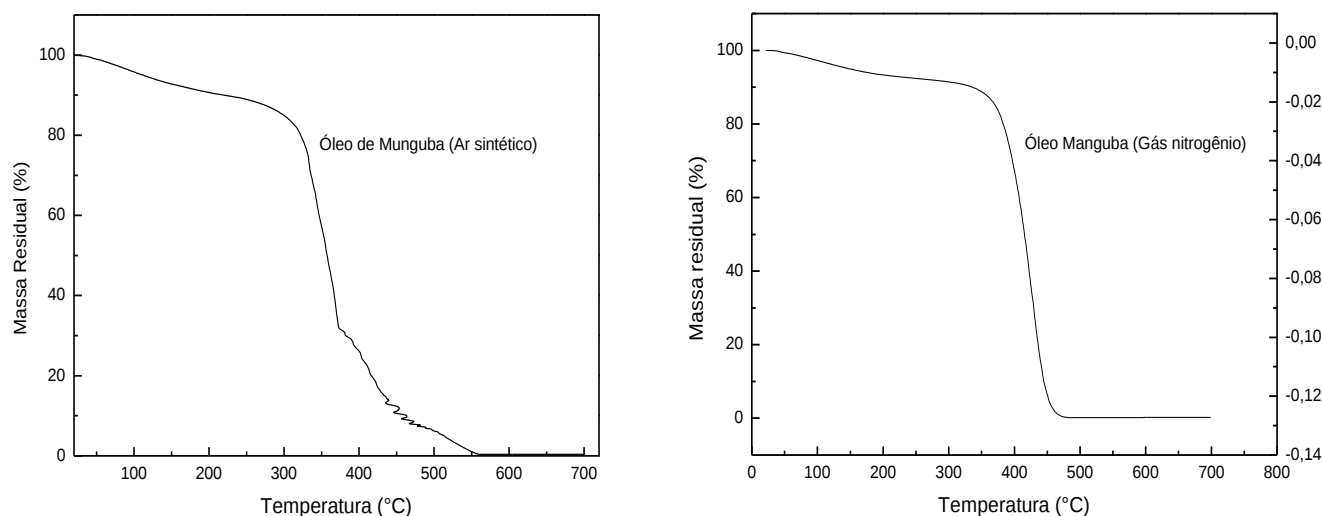


Figura 35. Curvas de TG do óleo da munguba em atmosferas de ar sintético e N₂

Foi observado que em atmosfera de ar sintético a decomposição oxidativa de ambos os óleos apresentaram três etapas, entre 180 e 600°C, atribuídas à volatilização, decomposição e/ou reações oxidativas dos triglicerídeos os quais são responsáveis por 96 a 98% da massa dos óleos vegetais.

A primeira etapa ocorreu entre 30 a 190°C, com perda de massa 3,6%. Na segunda etapa de decomposição oxidativa entre 190 e 352°C pode ser observada uma maior perda de massa, em torno de 85,2%. Na terceira etapa de decomposição oxidativa, que ocorreu entre 470 a 600°C verificou-se uma perda de massa correspondente a 11%.

O mesmo comportamento não foi observado em atmosfera de gás nitrogênio, onde se pode notar uma única perda de massa a 388,2°C para o óleo de cutieira e 378,6°C para o óleo da munguba, que corresponde a 97,0% da massa. Esta perda de massa pode ser atribuída a uma única substância ou a uma mistura com pequenas diferenças de massas moleculares e a temperatura em que ocorre essa perda pode ser considerada como o ponto de ebulição médio para os óleos.

Quando se comparada as temperaturas em que ocorreram as perdas de massas com as respectivas atmosferas (ar e nitrogênio) foi observado um

deslocamento da curvas de TG para maiores temperaturas em atmosfera de gás nitrogênio.

4.9.2. Perfil termogravimétrico do biodiesel de cutieira e munguba

As curvas TG apresentadas na Figura 36 (diesel de petróleo, tipo D), Figura 37 (biodiesel de cutieira) e Figura 38 (biodiesel de munguba) representam o comportamento térmico do diesel mineral e dos biodieseis obtidos em atmosfera de gás nitrogênio.

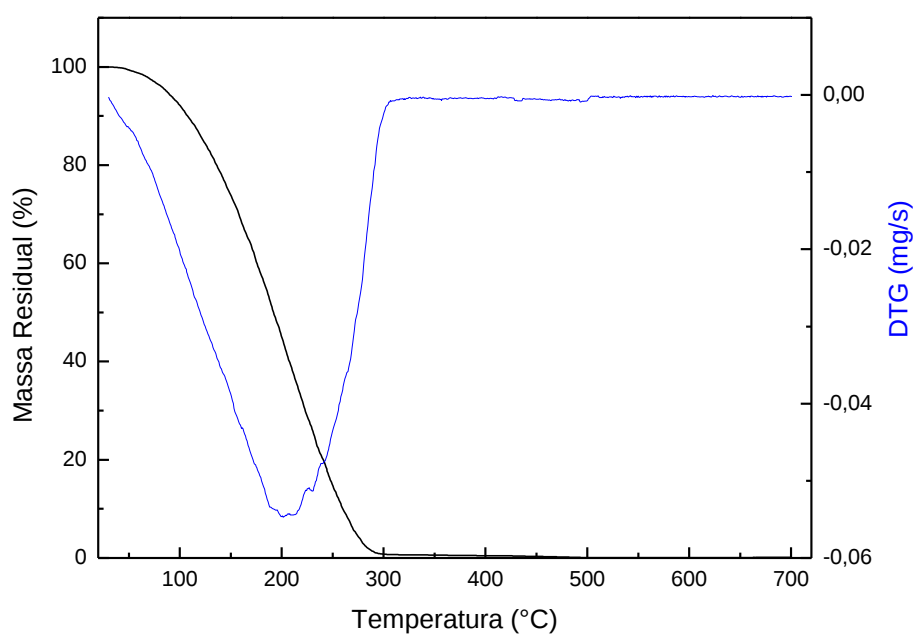


FIGURA 36. Curvas de TG/DTG do diesel de petróleo (tipo D) em atmosfera de N₂

Na análise da curva de decomposição térmica do diesel de petróleo observa-se uma única perda de massa, mas numa faixa alongada de temperatura, o que pode ser associada à volatilização de hidrocarbonetos com diferentes massas moleculares, mas próximas uma das outras.

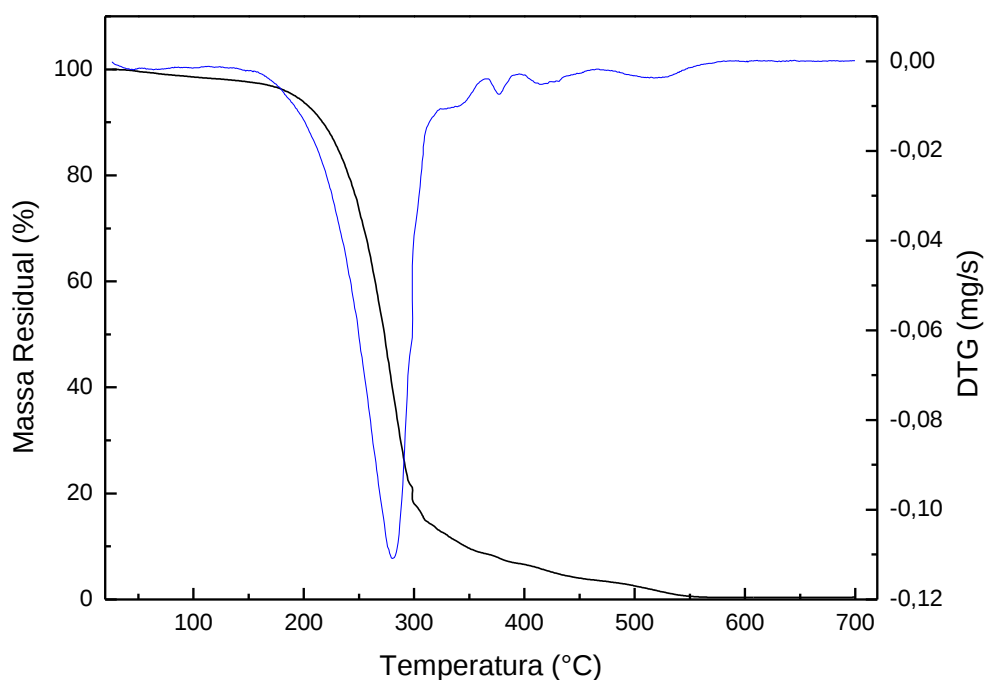


FIGURA 37. Curvas de TG/DTG do biodiesel da cutieira em atmosfera de N₂

As curvas TG/DTG do biodiesel da cutieira apresentaram quatro etapas de decomposição térmica. A perda de massa mais significativa ocorreu em 221,2°C, que corresponde à perda de 89% da massa, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, derivados de ácidos graxos de cadeias carbônicas variando de quatro a dezoito átomos de carbono, os quais possuem pontos de ebulição que vão de 193°C (C8:0) a 380°C (C18:2), que fazem parte da constituição do óleos de cutieira. Este valor pode ser considerado o ponto de ebulição médio do biodiesel da cutieira. As outras perdas de massa podem ser atribuídas a um resíduo de óleo de cutieira *in natura* (PE. 388,2°C) que não reagiu e a impurezas contidas no biodiesel.

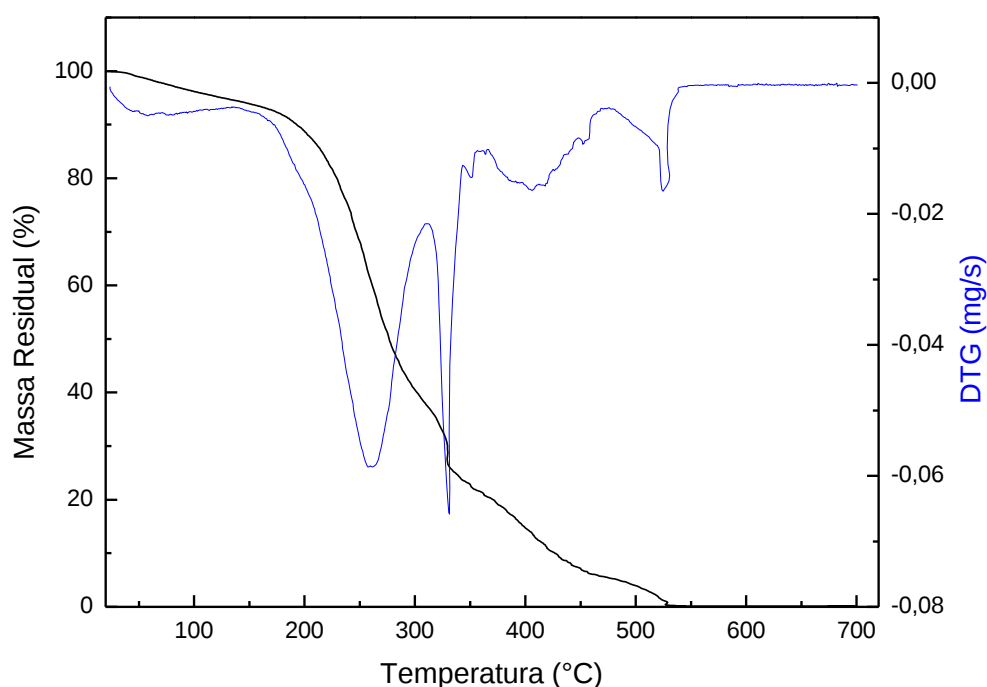


FIGURA 38. Curvas de TG/DTG do biodiesel da munguba em atmosfera de N₂

As curvas TG/DTG do biodiesel da munguba apresentaram quatro etapas de decomposição térmica, bem mais definidas que a do biodiesel da cutieira. A perda de massa mais significativa ocorreu entre 223,8°C, que corresponde à perda de 68% da massa, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, derivados de ácidos graxos de cadeias carbônicas variando de quatro a dezoito átomos de carbono, os quais possuem pontos de ebulição que vão de 193°C (C8:0) a 352°C (C18:0), que fazem parte da constituição do óleos de munguba. Este valor pode ser considerado o ponto de ebulição médio do biodiesel da munguba. As outras perdas de massa podem ser atribuídas a um resíduo de óleo de munguba *in natura* (PE. 378,6°C) que não reagiu, a ésteres formados por ácidos graxos de cadeia carbônica insaturadas C18:1, C18:2 que possuem pontos de ebulição médios de 350 a 380°C e a impurezas contidas no biodiesel.

A Figura 39 apresenta as curva de DTG do diesel e dos biodieseis comparando o perfil termo gravimétrico de cada uma.

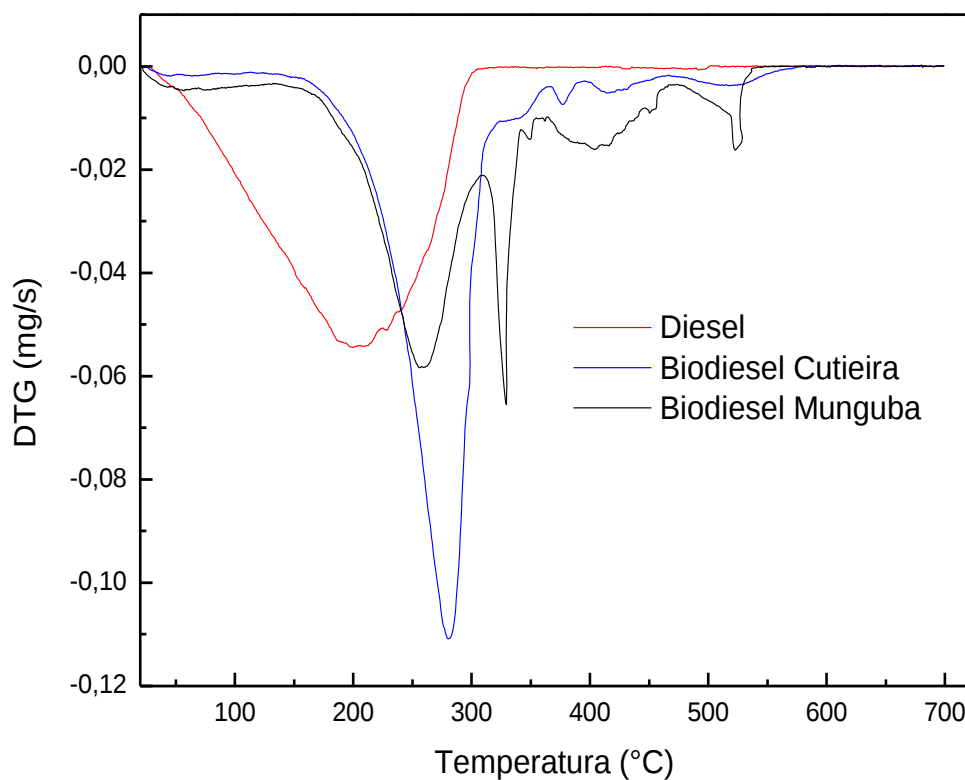


FIGURA 39. Comparação entre as curvas de DTG do diesel com as curvas dos biodieseis de cutieira e munguba em atmosfera de N₂

Quando as curvas de TG/DTG do diesel de petróleo são comparadas com as dos biodieseis, verifica-se que a temperatura em que ocorre a maior perda de massa no diesel é 122,3°C já nos biodieseis essa temperatura é 221,2°C para o biodiesel de cutieira e 223,8°C para o biodiesel de munguba, sugerindo que os biodieseis possuem uma maior estabilidade térmica que o diesel de petróleo.

4.9.3. Comparação do comportamento termogravimétrico dos óleos da cutieira e munguba com os biodieseis obtidos

Os perfis das curvas TG em atmosfera de gás nitrogênio obtidos a partir dos óleos da cutieira e munguba e dos respectivos biodieseis estão mostrados na Figura 40 (cutieira) e Figura 41 (munguba).

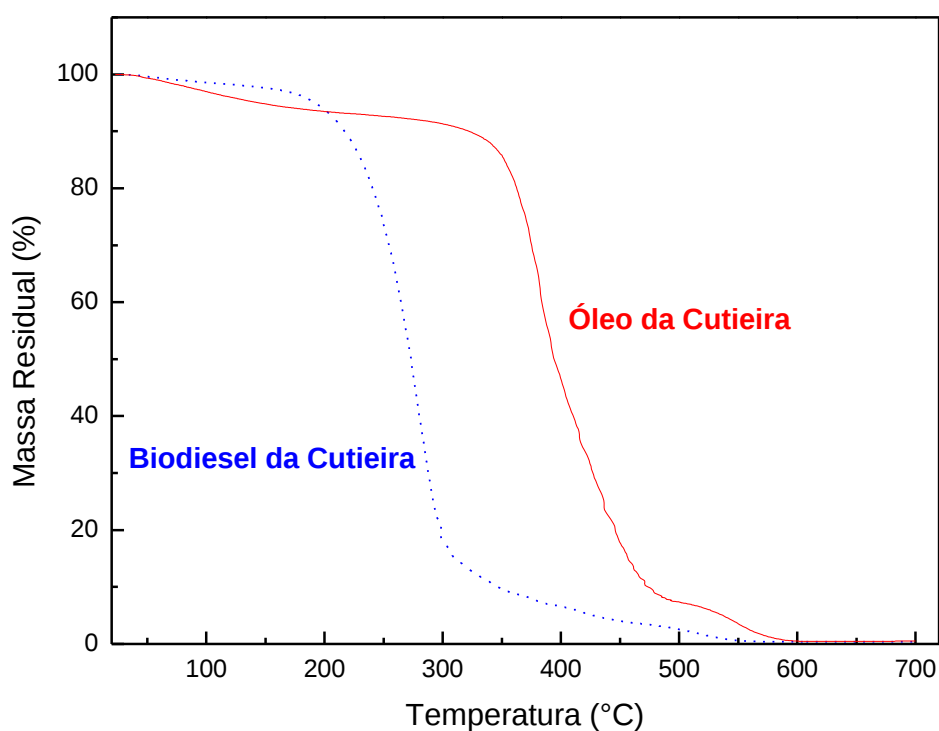


FIGURA 40. Comparação entre as curvas de TG do óleo de cutieira e de seu biodiesel em atmosfera de ar sintético

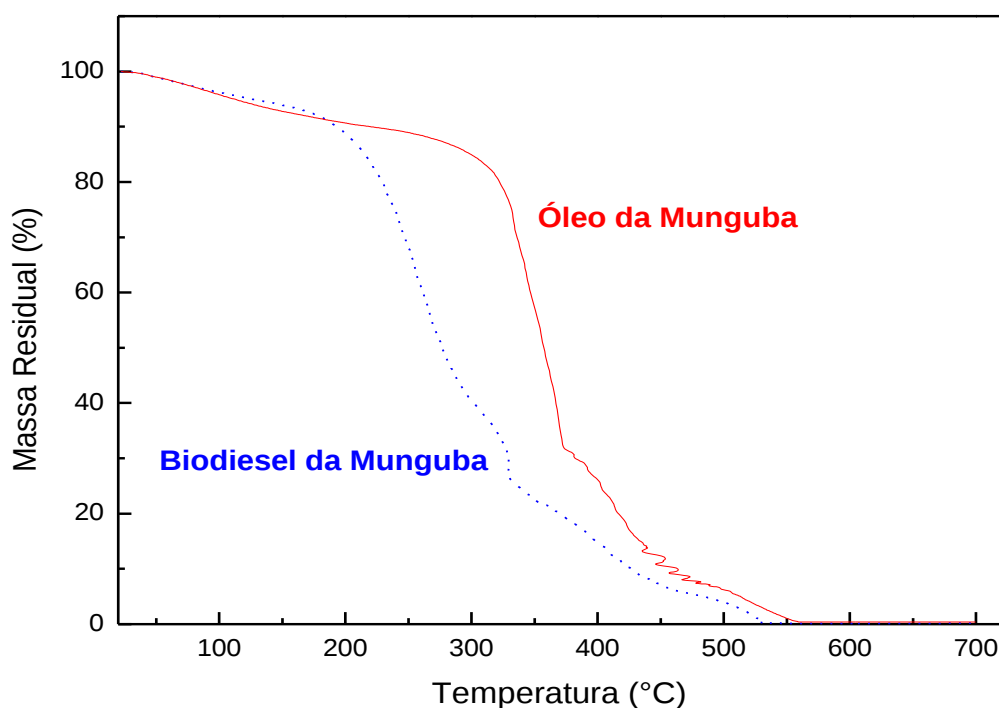


Figura 41. Comparação entre as curvas de TG do óleo de munguba e de seu biodiesel em atmosfera de ar sintético

Quando as curvas de TG dos óleos são comparadas com as dos biodieseis, verifica-se que a temperatura que ocorre a maior perda de massa (PE) reduz significativamente de 388,2°C para 221,2°C para a cutieira e de 378,6°C para 223,8°C para a munguba o que evidencia que os biodieseis possuem uma maior volatilidade que os óleos *in natura* o que torna o biodiesel um melhor combustível que o óleo vegetal.

5. CONCLUSÕES

A partir das informações obtidas neste trabalho foi verificado que as espécies oleaginosas cutieira (*Joannesia princeps* Vell., pertencente à família das Euforbiáceas, encontrada nas formações florestais do complexo Atlântico e em regiões de reflorestamento) e munguba (*Pachira aquatica* Aubl., pertencente à família da Bombaceae, encontrada na floresta Amazônica e na arborização de cidades) apresentaram teores altos de lipídios, cutieira (43,1%), e munguba (44,3%). Estas oleaginosas apresentam grande potencial para a produção de um óleo *in natura* cujas propriedades físico-químicas permitem a transformação dos mesmos em biodiesel via reação de transesterificação.

Através dos estudos realizados para a determinação da melhor condição experimental para a reação de transesterificação metílica dos óleos foram encontrados os seguintes valores: razão molar metanol:óleo (RM) de 10:1, catálise alcalina com concentração de 0,5% (m/m, em relação à massa de óleo) para o NaOH e uma temperatura de 50°C o que permitiu a obtenção de um rendimento em massa de 63,1% e 68,3% para os biodieseis de cutieira e munguba, respectivamente.

A formação do biodiesel ocorreu de forma eficiente (conversão de 97,8% para a cutieira e 84,2% para a munguba) através de um processo simples e rápido.

Através da técnica de CG-EM foi possível a identificação dos principais ésteres que compõem o biodiesel da cutieira, predominância do linoleato de metila (65,1%) e da munguba com a predominância do palmitato de metila (65,7%).

Nas análises das propriedades físico-químicas dos biodieseis da cutieira e da munguba foram observados resultados bastante satisfatórios e o atendimento da maior parte das propriedades aos padrões exigidos pela ANP.

O estudo da utilização dos biodieseis como aditivos para o diesel de petróleo nas proporções (B2, B5 e B20) indicou que até a mistura B20 os biodieseis não interferem de maneira significativa nas propriedades do diesel, atendendo aos padrões exigidos pela ANP, estes dados permitem sugerir a utilização do biodiesel da cutieira e da munguba como matriz para o biocombustível.

Através do perfil da análise térmica dos óleos e dos biodieseis da cutieira e munguba foi possível identificar que o óleo de cutieira *in natura* foi estável até 388,3°C e o óleo de munguba *in natura* até 378,6°C, já o biodiesel metílico da cutieira apresentou estabilidade até 221,2°C e o biodiesel da munguba até 223,8°C.

A estabilidade térmica dos biodieseis é bem superior a estabilidade do diesel, 122,3°C, assim a utilização destes biodieseis como aditivos no diesel tornaria a mistura mais estável termicamente.

O conjunto de dados obtidos nos mostra a imensa potencialidade destas duas espécies, mas há a necessidade de um estudo mais completo e amplo das propriedades físico-químicas dos biodieseis e de suas misturas e também uma avaliação detalhada sobre o manejo agrônomo das espécies oleaginosas utilizadas e a verificação de sua adequação a produção em larga escala.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical**, v.209, p.29–33, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, Portaria ANP 255. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255_2003.pdf> Acesso em: 09 de agosto de 2007.

AMERICAN SOCIETY TESTING METHODS. **D6751**: standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. USA, 2003.

ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; KARONIS, D.; KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuel. **Energy**, v.30, p. 415-426, 2005.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília - DF, 2004. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp>. Acesso em: 20 de março de 2006.

Árvores do Brasil. CIAGRI – USP. Disponível em < <http://www.arvoresbrasil.com.br/florin/popular.htm>>, acesso em agosto de 2007.

AVELAR, R. C.; JÚNIOR, M. A.; DOURADO, D. C.; QUINTILIANO, A. A.; DANFA, S.; FRAGA, A. C.; NETO, P. C. **Biometria de frutos e sementes de cutieira**. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha – MG, 2006. Disponível em <<http://www.ufla.br/eventos/oleo.htm>>, acesso em agosto de 2007.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p.363- 378, 2005.

BELTRÃO, N. E. M.; **O Agronegócio do Algodão no Brasil**, 1 ed.; EMBRAPA, Campina Grande - PB, v. 1, 1999.

BLAYO, A.; GANDINI, A.; NEST, J.L.; **Industrial Crops and Products**. v.14, p.155, 2001.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; FEDELI, E.; VERONESE, S.; SALA, M. Storage stability of biodiesel. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.72, p. 669-702, 1995.

CAMPOS, I. Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil. **Revista de Ecologia do Século 21**, v.80, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 26 de agosto de 2006.

CANAKCI, M. GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

CENBIO, Centro Nacional de Referência em Biomassa. **Banco de dados de biomassa no Brasil - 2003**. Disponível em: <<http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>> Acesso em: 21 de agosto de 2007.

CHOUDARY, B.M.; LAKSHMI KANTAM, M.; VENKAT REDDY, C.; ARANGANATHAN, S.; LAKSHMI SANTINI, P.; FIGUERAS, S. Mg-Al-O-t-Bu-Hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.159, p.411-416, 2000.

DANTAS, M. B.; **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho**. João Pessoa, p.205, 2006.. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.77, p.1263-1267, 2000.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **EN14214**: automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Alemanha, 2003.

DU BOCAGE, A. L.; SALES, M. F. A família Bombacaceae Kunth no estado do PERNAMBUCO, Brasil. **Acta Botanica Brasileira**, p.129-131, 2002.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G. Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de pequi. **Química Nova**, v.21, p.16-19, 1998.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, nº. 1, p.19-23, 2005.

FILHO, N. M.; JORGE, N. Caracterização do óleo das sementes da Pachira aquatica para aproveitamento alimentar. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2006, Varginha – MG. **Anais eletrônicos**. Disponível em < <http://www.ufla.br/eventos/oleo.htm>>, acesso em agosto de 2007.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.63, p.1375-1380, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, A. Biodiesel fuel production by transesterification of oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, p.405-416, 2001.

GALLO, W. L. R. Especificações de novos combustíveis: o papel da ANP. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina - PR. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2006.

GOOGLE EARTH, Europa Technologies - Image NASA, 2007. Disponível em: <http://www.google.com.br>. Acesso em: setembro de 2007.

GARCIA, P. R. **Estudo do biodiesel obtido na transesterificação dos lipídeos extraídos da Monguba (*Pachira aquática aubl*)**. Vitória - ES, p.5, 2006. Monografia de final de curso (Bacharelado em Química), Universidade Federal do Espírito Santo - UFES.

Governo do Estado do Pará – **Fauna e Flora (*Pachira aquatica Aubl*)**. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: agosto de 2006.

IAL. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. São Paulo: 553p, 1985.

IKAN, R., **Natural Products: a laboratory guide**, 2 ed., Academic Press, Inc., p. 23-29, 1991.

KUCEK, K. T, **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**, Curitiba, P.1-60, 2004. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná - UFPR.

LAGO, R. C. A.; PEREIRA, D. A.; SIQUEIRA, F. A. R.; SZPIZ, R. R.; OLIVEIRA, J. P. Estudo preliminar das sementes e do óleo de cinco espécies da amazônia. **Acta Amazônica**, v. 16/17, p. 369-376, 1986/87.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P.B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v.80, p.53-62, 2001.

LAURINDO, J. C. Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BODIESEL, 1., 2003, Londrina. **Anais eletrônicos...** Disponível em: < <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2006.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. v.1, Nova Odessa, São Paulo - SP, Instituto Plantarum, p.367, 2002.

MA, F., HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v.10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa**. Brasília, 2002.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, **Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel** - PROBIODIESEL. Brasília, 2002.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 364p, 1985.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Balanço energético nacional**, Brasília, 168p, 2006. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>.

MITTELBACH, M.; WÖRGETTER, M.; PERNKOPF, J.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.2, p.369-384, 1983.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 150p, 1998.

NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. New utilization of vegetable oils. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.72, p.1591-1593, 1995.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação do óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, V. 23, nº4, p. 533, 2000.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. **Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. Conjuntura & Informação** - Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci> Acesso em: 25 de agosto de 2006.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, p.66, 2003.

PEREIRA, C. K. S.; VIDAL, C. S.; QUIRINO, M. R.; PAULO, M. Q. **Avaliação da atividade toxicológica e microbiológica do extrato hidroalcoólico da resina de *Pachira aquatica* (Bombacaceae)**. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA, 1, 2002, João Pessoa - PB. Anais João Pessoa: UFPB, p.321-324, 2002.

PERES, J. R. R.; JUNIOR, E. F. **Insumos oleaginosos para o biodiesel: um diferencial entre a soja e o girassol**. In: Seminário Paraenaense de biodiesel, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: agosto de 2006.

PESSUTI, O. **A biomassa paranaense e sustentabilidade de novos sistemas produtivos**. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 8 de agosto de 2007.

PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.60, p.1579-1587, 1983.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v.14, p.91-101, 1998.

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 08 de agosto de 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n. 6b, p.1313-1330, 2005.

PIYAPORN, K., JEYASHOKE, N. and KANIT, K. Survey of seed oils for use as diesel fuels. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.73, p.471-474, 1996.

PORTAL DO BIODIESEL, **Crescimento da produção mundial de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>, acesso em: 18 de agosto de 2007.

PORTAL DO BIODIESEL, **Especificações do biodiesel no Brasil**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/especificacao-biodiesel.htm>, acesso em: 14 de setembro de 2007.

PRYDE, E. H. Vegetable oils as diesel fuels. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.60, p.1557-1559, 1983.

RAMOS, L. P. **Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. Anais... Londrina: Embrapa-Soja, p.233-236, 1999.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUČEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p.28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>.

SALVADOR, N., In: I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha – MG, 2005. Disponível em < <http://www.ufla.br/eventos/oleo.htm>>, acesso em agosto de 2007.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199-210, 1998.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v.4, p.227-242, 1993.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.

STAISS, C.; PEREIRA, H. Biomassa, energia renovável na agricultura e no sector florestal. **Revista Agros**, n.1, 2001.

STERN, M.D.; ILLG, D.J. Empleo de soya integral e la alimentación de ruminantes. **Soya Not.**, v.20, p.277-14-20, 1991.

STOURNAS, S., LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel Fuel. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.72, p.436-437, 1995.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General** 257, p. 213-223, 2004.

TOMASEVIC, A. V.; MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. **Fuel Processing Technology**, v.81, p.1-6, 2003.

U.S. Department of Energy. **Biodiesel research progress - 1998**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epahome/resource.htm>> Acesso em 24 de agosto de 2003.

UOSUKAINEN, E.; LINKO, Y.; LAMSA, M. Transesterification of trimethylol-propane and rapessed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants. **Journal of American Oil Chemical Society**, v.75, p.1557-1563, 1998.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297–305, 2004.

VIDAL, B. J. W. **Brasil, Civilização Suicida**. Brasília: Star Print, 2000.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. Curitiba – PR, p.70, 2000. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná - UFPR.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Ciência e Tecnologia**, v. 1, p.35-43, 2003.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, p.1-16, 2003.