Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata*"

Hugo de Souza Rodrigues

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

"Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata*"

Hugo de Souza Rodrigues

(Tese de Doutorado)

Orientador: Prof. Dr. Miguel J. Dabdoub Paz

RIBEIRÃO PRETO - SP

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Rodrigues, Hugo de Souza
Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba - *Acrocomia aculeata*.
Ribeirão Preto, 2007.
241 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.
Orientador: Paz, Miguel Joaquim Dabdoub.

1. Óleo de Macaúba - Acrocomia aculeata. 2. Transesterificação. 3. Biodiesel. 4. Especificações.

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa, ou como o címbalo que retine. Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência, ainda que eu tenha tamanha fé ao ponto de transformar os montes, se não tiver amor, nada serei.”

1 Coríntios 13: 1,2

Dedicatória

Dedico esta Tese a minha querida esposa Joelda, aos meus filhos Hugo Gabriel e Ana Júlia, pelo amor, afeto, confiança, paciência, dedicação e muito carinho, permanecendo incontestavelmente ao meu lado, as brincadeiras, o sorriso, a alegria de estar junto de vocês,... não importando as situações ou os obstáculos da vida. Vocês representam meu alimento diário, minha força motivadora, minha inspiração, ... amo muito vocês.

À Família

Ao meu querido pai Gercione, a minha querida mãe Maria, e ao meu irmão Leandro, pelo amor, carinho e dedicação durante toda a construção do meu falar, do meu andar, do meu caminhar,... dos ensinamentos e da maneira como aprendi a lidar com a vida,... amo muito vocês.

A minha querida sogra Selma, pelo apoio, carinho, compreensão, por compartilhar e vivenciar conosco, todas as dificuldades, todas as barreiras..., as vitórias e as conquistas,...amo muito você.

Aos meus familiares de Rio Verde-GO, Goiânia-GO e Brasília-DF, por representarem uma importante torcida que com muito carinho sempre me apoiaram.

Agradecimentos

A DEUS e ao SENHOR JESUS, por estar comigo em todos os instantes, por ser o motivo de minha existência, por acreditar em mim (sua criação), por me presentear com a vida,... PAPAI, muito obrigado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Dabdoub, ao qual muito admiro e sua família Vânia, Cecília e Nícolas, pelo apoio, brincadeiras, alegrias, compreensão paciência, dedicação, respeito, consideração e conhecimentos direcionados ao meu aprendizado, ... muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Wagner Ferraresi De Giovani, pela compreensão e confiança em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Gil Valdo José da Silva, pelo apoio, compreensão, coordenação e colaboração.

A todos os meus colegas de trabalho: Márcia, Daniel, Flash, Gabriela, Carol, Caco, Vinícios, Alexandre, Beni, Camila, Saulo, Ana Flávia, Fernando (da Márcia) e Sandro, pela amizade, apoio e todos os momentos alegres e construtivos que muito contribuíram, não somente para o meu aprendizado, mas pela compreensão de que, para vencermos, temos que acreditar em um objetivo, caminhar, ter paciência, sonhar e jamais desistir.

Ao meu querido amigo Jair pela amizade, companheirismo, apoio e solidariedade em todos os momentos e por compartilharmos das lutas e vitórias de mais uma jornada.

A Cristina e ao Prof. Dr. Norberto Peporine Lopes pela confiança, competência e parceria nas análises GC-MS.

A Virgínia e ao Djalma pelas análises HRMN e IV.

Aos funcionários do Departamento de Química: Lâmia, Emerson, Bel, André, Sônia, Olímpia, Lousane e Maria, pelas atividades de apoio, amizade e compreensão.

Aos funcionários da Seção de Pós Graduação: Inês, Denise e Sônia, pela atenção e amizade.

Ao Seu Cássio e ao Juan pelo apoio e humildade.

Ao Devair (do Viveiro) pelas informações sobre a palmeira macaúba.

A todos os docentes do Departamento de Química, pelo aprendizado.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à FFCLRP-USP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc)

OBTENÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS E METÍLICOS, POR REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO, A PARTIR DO ÓLEO DA PALMEIRA LATINO AMERICANA *MACAÚBA- ACROCOMIA ACULEATA*

Hugo de Souza Rodrigues
Outubro /2007

Orientador: Prof. Dr. Miguel J. Dabdoub

Programa: Química

Com o intuito de se obter biodiesel (ésteres etílicos ou ésteres metílicos) de óleos dos frutos da palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) foram realizadas reações de transesterificação através de alcoólise (metanólise e etanólise) sob catálise básica homogênea (utilizando KOH, NaOH, CH_3CH_2OK, CH_3CH_2ONa CH_3OK e CH_3ONa), catálise ácida homogênea (utilizando HCl e H_2SO_4) ou em catálise heterogênea (utilizando catalisadores inéditos $CuCl_2$ e V_2O_5). Nestas reações foram determinadas as melhores proporções, nas quais se podem obter rendimentos reacionais satisfatórios, bem como a influência dos catalisadores nos processos reacionais. Através do monitoramento (por colheita) da produção de frutos de palmeiras de macaúba nativas foram obtidos dados qualitativos e quantitativos de grande importância sobre os óleos desta oleaginosa. Foram realizados processos de extração e as características dos óleos do mesocarpo e das amêndoas de macaúba foram determinadas. Com relação às características dos óleos determinou-se a influência da acidez, contida nas amostras de óleos de amêndoas, nas reações de transesterificação através de etanólise com KOH. Com o intuito de valorizar e demonstrar a importância da preservação desta planta oleaginosa visando o uso dos óleos de seus frutos na produção de biodiesel foi realizado reações de transesterificação com utilização direta das amêndoas (processo *in situ*). Os resultados do processo *in situ*, relacionando os procedimentos utilizados e produtos obtidos, foram correlacionados com os Doze Princípios da Química Verde. Também foram avaliados procedimentos de tratamento (refino), do biodiesel (metílico e etílico), sendo os mesmos submetidos posteriormente à análise de suas características físico-químicas (densidade relativa, índice de acidez, ponto de fulgor, ponto de névoa, viscosidade cinemática, teor de água, índice de iodo e teor em ésteres). A qualidade dos produtos obtidos foi determinada verificando a sua correlação com os parâmetros das especificações brasileiras (ANP), americanas (ASTM) e européias (prEN 14214), para o uso deste tipo de combustível.

Abstract of Thesis presented to FFCLRP-USP as a partial fulfillment of the requirements for the obtaintion of the degree of Doctor of Science (D.Sc)

PRODUCTION OF ETHYL AND METHYL ESTERS BY TRANSESTERIFICATION REACTION OF THE LATIN AMERICAN PALM MACAUBA - ACROCOMIA ACULEATA

Hugo de Souza Rodrigues
October /2007

Advisors: Prof. Dr. Miguel J.Dabdoub
Department: Chemical

Ethyl esters and methyl esters (biodiesel) from oils of the fruits of the palm tree macauba (Acrocomia aculeata) were obtained by transesterification reactions performing the alcoholysis (methanolysis and ethanolysis) under homogeneous basic catalysis (using KOH, NaOH, CH_3CH_2OK, CH_3CH_2ONa CH_3OK and CH_3ONa), under homogeneous acid catalysis (using HCl and H_2SO_4) and under heterogeneous catalysis (using the inedit transesterification catalysis with catalysts $CuCl_2$ and V_2O_5). In all these reactions the best proportions of the catalyst were determined in order to obtain the most satisfactory results action, as well as the influence of the catalysts in the processes reactions. The production of fruit in the native Latin American Palm trees of macauba were monitored and obtained the qualitative and quantitative data obtained demonstrate the great importance this plant. After the extraction processes of the oils, theirs characteristics were determined for the oils from the mesocarp and from the macauba almonds. The influence of the free fatty acid contained in the samples of the almonds oils, in the transesterification reactions ethanol and KOH were studied in details. In order to demonstrate the importance of the preservation of this oleaginous plant for the use of its oil for the biodiesel production, several were performed using directly the macauba kernels. (in *situ* process). The in situ process was performed and proving that this biodiesel production method is in complete agreement with the Twelve principles of Green Chemistry. In this case the biodiesel was the obtained directly avoiding previous oil extraction. It were stablished also treatment procedures for the refining of the obtained esters (methyl biodiesel and ethyl biodiesel), being the same ones submitted to later analysis of the physical-chemical characteristics (relative density, acid number, cloud point, flash point, cinematic viscosity, content of water, iodine number and content in esters). The quality of the produced Biodiesel was determined

by comparison with the ectio that were correlated to the Brazilian (ANP), American (ASTM) and European (prEN 14214) specifications, for the use of this kind of fuel.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Contexto e motivação----------16
1.2 Objetivos----------19
1.3 Justificativa e relevância----------20
1.4 Organização do texto----------22

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Energia e fontes de energia----------23
2.2 Combustíveis----------23
2.3 Combustíveis não renováveis----------25
2.3.1 O petróleo----------26
2.3.2 O óleo diesel de petróleo----------28
2.4 Combustíveis renováveis----------33
2.4.1 O álcool----------33
2.4.2 Os óleos e gorduras de origens vegetal e animal----------38
2.4.2.1 A palmeira e o óleo de macaúba----------43
2.4.3 O biodiesel
2.4.3.1 Histórico do biodiesel----------47
2.4.3.2 Definições----------49
2.4.3.3 Atribuições químicas para a produção de biodisel----------49
2.5 O biodiesel no Brasil----------53
2.5.1 O projeto Biodieselbrasil: desenvolvimento e produção de biodiesel na Universidade de São Paulo----------54

CAPÍTULO 3 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Determinações qualitativas e quantitativas ao fruto de macaúba----------58
3.1.1 Determinação do rendimento em produção natural de frutos----------59
3.1.2 Determinação da massa do fruto----------60
3.1.3 Determinação da umidade no fruto----------61
3.1.4 Correlação da coloração externa do epicarpo e o índice de acidez do óleo------63
3.1.5 Determinação do rendimento em massa de óleo----------63
3.2 Determinação das características físico-químicas dos óleos de macaúba----------66
3.2.1 Determinação do ponto de fusão----------67
3.2.2 Determinação da densidade relativa----------68
3.2.3 Determinação do índice de iodo----------68
3.2.4 Determinação do índice de peróxido----------69
3.2.5 Determinação do índice de acidez e ácido graxo----------70

3.2.6 Determinação do teor de água (Karl- Fischer)----------71
3.2.7 Determinação da viscosidade cinemática----------72
3.2.8 Comparação das características físico-químicas entre os óleos extraídos dos frutos de macaúba e os óleos de soja e mamona----------72
3.3 Obtenção de ésteres metílicos e ésteres etílicos a partir dos óleos de macaúba----------75
3.3.1 Reações de transesterificação por catálise básica em meio homogêneo---------75
3.3.1.1 Influência do catalisador----------76
3.3.1.1.1 Determinação dos rendimentos reacionais em composição de ésteres------95
3.3.1.1.2 Distribuição dos volumes após o desequilíbrio de fases----------98
3.3.1.1.3 Determinação dos rendimentos operacionais: refino dos ésteres----------100
3.3.1.2 Influência do solvente----------101
3.3.1.3 Influência da acidez na separação espontânea de fases glicerina-biodiesel após reações de transesterificação por catálise básica----------103
3.3.1.3.1 Determinação do melhor intervalo de acidez para a ocorrência de separação espontânea de fases glicerina-biodiesel----------104
3.3.1.3.2 Correlação dos rendimentos em volumes das fases (fase com glicerina e fase com biodiesel) e os intervalos de índice de acidez nas amostras de óleos de amêndoas de macaúba----------107
3.3.1.3.3 Correlação da acidez nas amostras de óleos para prever a decantação espontânea de fases G-B: utilização de modelo teórico----------108
3.3.1.3.4 Verificação da influência dos teores de acidez nos rendimentos reacionais (ésteres etílicos) em etanólise de óleos de amêndoas de amêndoas de macaúba com KOH----------111
3.3.2 Reações de transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo---------113
3.3.2.1 Avaliação dos rendimentos dos rendimentos nos processos operacionais (refino dos ésteres)----------115
3.3.3 Reações de esterificação/transesterificação através de catálise heterogênea----------115
3.4 Obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de macaúba (método *in situ*):transesterificação básica com utilização direta das amêndoas)----------118
3.4.1 Rendimentos em massa de biodiesel refinado e fase com glicerina----------120
3.4.2 O biodiesel e os Doze Princípios da Química Verde----------121
3.5 Características físico-químicas dos ésteres (metílicos e etílicos) de macaúba B100 e de suas misturas com diesel (B5, B10, B20, B30, B50 e B80)----------126
3.5.1 Determinação da densidade relativa (15°C/15°C)----------127
3.5.2 Determinação da viscosidade cinemática a 40°C----------128
3.5.3 Determinação do índice de iodo (wijs)----------130
3.5.4 Determinação da acidez----------131
3.5.5 Determinação do ponto de fulgor----------133
3.5.6 Determinação do teor de água----------134
3.5.7 Determinação do índice de peróxido----------134
3.5.8 Determinação do ponto de névoa----------134
3.5.9 Determinação do conteúdo em ésteres----------139
3.5.10 Determinação conteúdo de solvente residual----------140
3.5.11 Comparação das características físico-químicas dos ésteres etílicos e metílicos de macaúba com as especificações estabelecidas----------140
3.6 Cromatografias

3.6.1 Cromatografia de camada delgada – CCD----------142
3.6.2 Cromatografia gasosa e espectroscopia de massa-CG-MS----------143
3.6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE----------152
3.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear-RMN
3.7.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton: RMN-^{1}H do óleos de macaúba e de seus respectivos ésteres----------154
3.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
3.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os ésteres B100 (biodiesel: etílico e metílico) de macaúba e suas misturas com diesel de petróleo B50----------158

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.2 Métodos e procedimentos experimentais utilizados
4.2.1 Tratamento doa frutos de macaúba----------163
4.2.1.1 Processos de secagem dos frutos de macaúba----------164
4.2.2 Determinação das características físico-químicas dos óleos de macaúba
4.2.2.1 Determinação do ponto de fusão----------165
4.2.2.2 Determinação da densidade relativa----------165
4.2.2.3 Determinação do índice de iodo (WIJS)----------166
4.2.2.4 Determinação do índice de peróxidos----------167
4.2.2.5 Determinação do índice de acidez----------168
4.2.2.6 Determinação do teor de água (Karl-Fischer)----------169
4.2.2.7 Determinação do ponto de fulgor----------170
4.2.2.8 Determinação da viscosidade cinemática a 40°C----------171
4.2.2.9 Determinação do ponto de névoa (cloud point)----------172
4.2.3 Reações com utilização de óleos de macaúba
4.2.3.1 Reações de transesterificação por catálise básica----------173
4.2.3.2 Reações de esterificação e transesterificação por catálise ácida homogênea e catálise em fase heterogênea----------174
4.2.3.3 Influência da acidez presente na amostra dos óleos na separação espontânea de fases glicerina-biodiesel----------175
4.2.4 Reações de transesterificação básica com utilização direta das amêndoas de macaúba: método *in situ*----------175
4.2.5 Processos de refino dos ésteres metílicos e ésteres etílicos de macaúba------176
4.2.6 Cromatografia
4.2.6.1 Cromatografia de camada delgada-CCD----------177
4.2.6.2 Cromatografia gasosa e espectroscopia de massa----------177
4.2.6.3 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)----------178
4.2.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear----------179
4.2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho----------179

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES----------180

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS----------183

ANEXO I----------191
ANEXO II----------194
ANEXO III----------231
ANEXO IV----------234

ABREVIAÇÕES

AA = aplicação da amostra

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG = ácidos graxos

ANP = Agência Nacional do Petróleo

AOAC = *Association of Analytical Chemists*

ASTM = American Society for Testing Materials

CNNPA = Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

DG = diglicerídeos

ETBE = Ethyl tert - butyl ether

i.a = índice de acidez

IC = índice de cetano

MG = monoglicerídeos

MS = mass spectrometry

O (descrições em figuras**)** = óleos

ppm = partes por milhão

r.i = raio iônico

TAEE = tercamyl-etyl éter

TG = triglicerídeos

TOM = triglicerídeos dos óleos de macaúba

V/V = volume por volume

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

A Revolução Industrial (1760-1850) modificou definitivamente as relações entre o meio ambiente e as atividades antrópicas. Os recursos naturais de energia disponíveis no planeta, tais como o petróleo, o carvão mineral e a madeira começaram a serem exaustiva e continuamente explorados pelo homem, em função do abastecimento energético (combustíveis) de máquinas e do funcionamento de motores, bem como da obtenção de seus derivados e subprodutos [1].

A exploração descontrolada dos recursos naturais promoveu o desenvolvimento e o rápido crescimento tanto das atividades industriais, como também o de vários setores (transportes, agrícola, alimentos) das sociedades, envolvidas no contexto da industrialização [2]. Entretanto, mesmo com finalidades de desenvolvimento, as atividades antrópicas, de certa forma, desvinculadas de objetivos de preservação do meio ambiente, vieram através dos anos modificando o cenário climático do planeta, provocando conseqüências (prejuízos) ambientais e colocando em risco a sobrevivência não somente de animais e vegetais como também o da própria sociedade humana [3]. O crescimento constante dos processos extrativos em busca de combustíveis fósseis e os produtos da queima (combustão) destes combustíveis, associados ao detrimento do padrão de equilíbrio ambiental (provocado pelas queimadas e desmatamentos), intensificaram as atitudes e ações de ambientalistas e pesquisadores do assunto, no sentido de chamar a atenção da sociedade para o eminente perigo de desequilíbrios e desastres ambientais. Neste enfoque, em dezembro de 1997 foi realizada em Kyoto, no Japão, a ***3ª Conferência das Partes da Convenção das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas***, uma discussão mundial sobre assuntos relacionados ao meio ambiente. Esta conferência culminou com a decisão, por parte de um grande número de países, de adotar um Protocolo segundo o qual, os países industrializados reduziriam suas emissões combinadas de gases de efeito estufa em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990 até o período entre 2008 e 2012. O ***Protocolo de Kyoto*** foi aberto para assinatura em 16 de março 1998 e partir deste exemplo, as sociedades interessadas passaram a incentivar e intensificar os investimentos em projetos com finalidades e objetivos fundamentados na preservação e conservação do meio ambiente [2,4-7].

Em meio a este contexto de abrangentes discussões, tornou-se crescente a busca de fontes renováveis de energia que pudessem substituir, gradativamente, as fontes de

energias não renováveis como os combustíveis fósseis, particularmente o diesel de petróleo, em virtude dos grandes volumes deste combustível sendo queimados em automotores, principalmente nos setores de transportes em geral [8]. O volume de gases causadores do efeito estufa, liberados na queima de combustíveis fósseis, além de contribuírem para o desequilíbrio de carbono na atmosfera, vem contribuindo para o aumento da temperatura global [9,10].

Não se pode, porém, desconsiderar ou desmerecer a importância do advento dos combustíveis de origem fóssil no desenvolvimento das sociedades, principalmente o petróleo e seus derivados. A indústria de petróleo (e derivados) fornece uma "gama" de matérias primas importantes e economicamente mais viáveis para a fabricação de muitas substâncias químicas comercializadas, dos hidrocarbonetos à amônia, passando pelo etanol e pelo glicol, até as borrachas sintéticas, as fibras sintéticas e os polímeros plásticos [11,12]. Porém, as questões sobre a preservação do meio ambiente, qualidade de vida e a própria sobrevivência colocaram em pauta, dentro de uma consciência antrópica global, a necessidade urgente de fazer um balanço sobre o custo-benefício da exploração e utilização dos recursos e fontes de energia naturais. Atualmente, pode-se dizer que a crescente conscientização tem mostrado que, não é possível haver crescimento econômico e populacional infinito em um planeta de recursos naturais finitos, tornou-se evidente a necessidade de construção de um novo modelo de desenvolvimento, o qual deve ser orientado pelas idéias sintetizadas do conceito de **Desenvolvimento Sustentável**:

> *"...um desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem a suas próprias necessidades"* (WCED, 1991) *[13].*

Portanto, tornam-se totalmente satisfatórias e incentivadoras as atividades de pesquisa, procura (e desenvolvimento) de fontes de energia renováveis e alternativas, que possam estar interligadas aos contextos sócio-político-econômicos e fundamentadas com objetivos de preservação ambiental. A substituição gradativa do diesel de petróleo por combustíveis 100% renováveis apresenta-se como uma importante e fundamental iniciativa no controle da emissão de gases estufa, uma vez que a queima de combustíveis renováveis (particularmente os de origem vegetal) estariam disponibilizando novamente o equilíbrio das trocas gasosas naturais de dióxido de carbono (CO_2), realizadas pelos vegetais nos processos de fotossíntese. Equilíbrio, este, que fora desfavorecido pelo excedente em óxidos de carbono (CO_x) produzido na queima de combustível de origem fóssil [14-16].

Como proposta de combustível renovável e alternativo, a sociedade científica vem apresentando resultados envolvendo a utilização de óleos e gorduras vegetais tais como: óleo de soja, óleo de colza (canola), gordura de coco, óleo de milho e outros, bem como óleos e gorduras animais como: óleo de peixe e gordura de frango, sendo os mesmos e seus produtos e subprodutos, utilizados como substitutos dos combustíveis não renováveis (principalmente na substituição do diesel de petróleo) [14-24]. Dentre estes derivados destaca-se o **biodiesel ou monoésteres alquílicos**, que passam a nortear (**e principalmente motivar, devido a sua importância ambiental)** os planejamentos e descrições para a realização das atividades de pesquisa, estudos, determinações, conclusões e resultados do presente trabalho: ***OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO FRUTO DA PALMEIRA LATINO AMERICANA MACAÚBA - ACROCOMIA ACULEATA***. Embora já existam vários estudos e resultados satisfatórios no que tange aos benefícios trazidos pela obtenção e utilização de biodiesel de óleos originários de vegetação de pequeno porte (milho nos Estados Unidos, canola na Europa e soja no Brasil) ainda não são encontrados estudos ou atividades de pesquisa plenamente satisfatórias com a finalidade de se obter biodiesel a partir de óleos de frutos de palmeiras (com exceção da Palma africana-dendê).

Concluímos que o desenvolvimento da pesquisa para a obtenção de biodiesel (ésteres metílicos e ésteres etílicos) de óleos de frutos de palmeiras (optando-se em especial pela palmeira latino americana macaúba - ***Acrocomia aculeata***) vem de encontro às necessidades de informações para a sociedade sobre estes produtos e principalmente por representar um grande incentivo para a preservação e cultivo deste tipo de vegetação, cumprindo-se assim com a finalidade de preservação da espécie e como conseqüência, colaborar com a preservação do meio ambiente.

Em face dessas considerações, propõe-se no presente trabalho, a utilização de óleos extraídos dos frutos da palmeira macaúba para produção de biodiesel.

Os resultados e conclusões descritas no presente trabalho apresentam dados químicos e físico-químicos, determinados nas atividades para a obtenção de biodiesel do óleo de macaúba, que enfatizam dados de caráter qualitativos e quantitativos, resultando em uma valorização significativa para esta importante oleaginosa, nativa no Brasil e em grande parte da América Latina.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho apresentou como objetivo geral obter biodiesel (ésteres etílicos e ésteres metílicos) utilizando-se de óleos extraídos dos frutos da palmeira macaúba – *Acrocomia aculeata*. Com a finalidade de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos tiveram que ser alcançados:

I) Desenvolver atividades de campo para escolha de palmeiras nativas (existentes no campus da FFCLRP-USP) em condições para o monitoramento e colheita dos frutos que fornecerão a matéria prima (óleos) para o desenvolvimento da pesquisa.

II) Extrair e analisar os conteúdos em óleos (nos frutos de macaúba), bem como determinar os valores para suas características: ponto de fusão, densidade relativa, índice de iodo, índice de peróxidos, acidez, teor de água, viscosidade e ponto de névoa.

III) Analisar se algum dos procedimentos de obtenção dos respectivos ésteres (biodiesel) precisa ser adequado em função da(s) característica(s) dos óleos de macaúba.

IV) Realizar reações de alcoólise (metanólise e etanólise) para obtenção de biodiesel (ésteres metílicos e ésteres etílicos) usando tanto o óleo da amêndoa quanto o óleo do mesocarpo de macaúba.

V) Analisar a influência das quantidades (de reagentes, de solventes e de catalisadores) utilizadas nas reações catalíticas.

VI) Analisar e definir as melhores condições reacionais e procedimentos de tratamentos (refino) do biodiesel obtido.

VII) Determinar, para os ésteres metílicos e etílicos obtidos, os valores para as características: densidade relativa, índice de iodo, índice de peróxidos, acidez, teor de água, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de névoa, conteúdo em ésteres, conteúdo de metanol ou etanol, bem como, apresentar a comparação destas, com as especificações da ANP (padrões brasileiros), ASTM D6751 (padrões americanos) e prEN 14214 (padrões europeus), as quais estabelecem os limites de valores para as características que regularizam a utilização desse tipo de combustível em veículos automotores.

1.3 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

O setor de biocombustíveis é de grande importância e interesse não somente para o Brasil, mas também para sociedade mundial. Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores de etanol do mundo, produzindo cerca de 17 bilhões de litros de álcool combustível por ano. Essa produção reflete uma economia de cerca de 40% da gasolina que seria usada no país se o etanol não existisse [25]. Atualmente (dados de 2007), encontram-se em pleno funcionamento 330 unidades de destilação de etanol instaladas no Brasil, sendo pelo menos 128 no estado de São Paulo (Usina Santa Elisa, Vale do Rosário, Usina Batatais, Alta Mogiana, Colorado, Virgulinol de Oliveira e outras) [26]. Portanto, com relação à possibilidade de utilização do etanol como um dos reagentes para a produção de biodiesel, o Brasil não teria problemas de disponibilidade dessa matéria prima, alem de contribuir com um produto totalmente renovável e de baixa toxicidade, como o álcool etílico, o qual pode ser usado como substituto do metanol, cuja origem é fóssil.

Com relação aos óleos vegetais, a soja responde por 90% da produção deste produto no Brasil, ou seja, a indústria processadora brasileira é fortemente amparada pela cultura da soja tornando-a uma cultura promissora para a produção de biodiesel. Entretanto a utilização da soja para esta finalidade enfrenta restrições devido ao seu baixo teor em óleos nos grãos (18 - 22%) e baixo rendimento no cultivo (400 – 600 kg de óleo/ha). No tocante a competitividade (e sabendo que tanto a colheita da safra, quanto a extração dos óleos de soja é praticamente toda mecanizada), a utilização do óleo de soja para a produção de biodiesel enfrenta desvantagens uma vez que, conforme dados tributários nacionais, o biodiesel proveniente de agricultura familiar será tarifado em R$ 0,07/L e se proveniente de agricultura intensiva será de R$ 0,22/L [27,28].

No tocante aos dados apresentados torna-se fundamental enfatizar o oportuno momento para o Brasil e a importância do presente trabalho de pesquisa, no sentido de incentivar a preservação, o cultivo e aproveitamento dos óleos de macaúba para a produção de biodiesel, uma vez que eles não são utilizados atualmente com finalidade comestível. Tais questões podem ser satisfatoriamente justificadas considerando-se a própria condição de desenvolvimento e produção em óleos desta oleaginosa. De acordo com GOZZONI D. L. (engenheiro agrônomo e pesquisador da EMBRAPA - em conferência sobre “Perspectivas para o Agronegócio), algumas necessidades ainda pouco consideradas pela maioria dos envolvidos com a cadeia dos biocombustíveis devem ser analisadas. A primeira delas é que diante da expectativa de uma demanda cada vez maior provocada pelas crescentes dificuldades de exploração dos combustíveis fósseis e também por sua utilização como arma política, um programa para os biocombustíveis terá, cada vez mais, que levar em conta a utilização de plantas de alta produtividade como

matéria-prima. Outra consideração é que assim como as fontes energéticas, a questão da água também adquire importância cada vez maior nas questões ambientais (indicadores como a forte estiagem que afetou os rios da Amazônia em 2005 e outros podem ser citados). A terceira premissa mencionada é a necessidade de frear as correntes migratórias internas, garantindo emprego às populações em suas regiões de origem.[29]

A macaúba atende a essas três condições com vantagens sobre outras culturas que ocupam hoje posição de destaque no Brasil na produção de biodiesel, como a soja e o dendê. Embora com um volume total de produção (atual) em óleo bem menor que o da soja, a macaúba ganha pelo volume em óleo e biomassa por hectare, o qual pode ultrapassar 30 toneladas de biomassa por hectare, enquanto no caso da soja é de apenas 2,8t o que resultaria em cerca de 5.000 L e 500L de óleo ou de biodiesel por hectare, respectivamente.

Além disso, a macaúba, uma palmeira rústica, necessita de pouca água, concorrendo, nesse caso, também com a palma ou dendê. Com relação à mão-de-obra, a macaúba poderá evitar o “inchaço” das cidades das regiões produtoras de cana-de-açúcar (matéria prima de combustível). Esses locais costumam receber um número elevado de trabalhadores na época da colheita. Como a macaúba exige trabalho manual para ser colhida, a cultura contribuiria para garantir a fixação das famílias à terra [29].

A busca de alternativas para fazer frente à crise energética brasileira contemporânea impõe ênfase na implantação de lavouras comerciais (fator de geração de empregos) em substituição aos povoamentos naturais de macaúba (Wandeck & Justo, 1988), devido ao seu potencial para produção de óleo com vasta aplicação no setor energético, com vantagens sobre outras oleaginosas no tocante à produção total de óleo e rentabilidade agrícola (Rolim, 1981) [30].

Sendo assim, a macaúba, uma planta desprezada e pouco conhecida até mesmo pelos brasileiros poderá nos próximos anos se tornar uma alternativa viável e promissora para a produção de biocombustível e este fato, por sua própria “essência”, tornar-se um “forte” gerador de incentivos para pesquisa no Brasil.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

A apresentação da presente tese está dividida em 6 capítulos. Após o presente capítulo inicial de introdução, faz-se, no capítulo 2, uma fundamentação teórica com a finalidade de informar ao leitor alguns dados gerais sobre combustíveis de origem fóssil (não renováveis) e combustíveis renováveis tais como: álcool, óleo vegetal (destacando a palmeira macaúba) e biodiesel. O capítulo 3 encontra-se voltado para a discussão, comparação e correlação dos resultados com dados obtidos nos ensaios experimentais. Os materiais e métodos utilizados nos diferentes ensaios experimentais efetuados são abordados no capítulo 4. As conclusões do presente trabalho e as sugestões para trabalhos futuros são destacadas no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6 listam-se as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ENERGIA E FONTES DE ENERGIA

A energia pode ser definida, dentro dos conceitos físico-químicos, como sendo a propriedade de um sistema, que lhe permite realizar trabalho. Para a realização de trabalho podem ser utilizadas diferentes fontes de energia (eólica, hidrelétrica, calorífica, radiante) que, geralmente são classificadas em renováveis e não renováveis. Os combustíveis de origem fóssil (petróleo e derivados) são exemplos de fontes de energia calorífica não renovável. Os biocombustíveis de origem vegetal, tais como o álcool etílico, óleos vegetais (extraídos de soja, amendoim, milho, frutos palmáceos e outros) e biodiesel são exemplos de energias caloríficas renováveis [31-33].

2.2 COMBUSTÍVEIS

Pode-se dizer que um dos mais importantes campos de estudo e pesquisa no conjunto das ciências e da tecnologia é, sem dúvida, o dos combustíveis e seu aproveitamento energético. Atualmente a grande atividade industrial, seja na obtenção de matérias primas, produto ou subprodutos, e principalmente o transporte, não seria possível se não fosse pelo sempre crescente desenvolvimento e fornecimento de energia, quer seja esta utilizada sob alguma forma conveniente de energia calorífica ou através da queima de combustíveis. Ainda que quaisquer substâncias (simples ou compostas) que reajam quimicamente com desprendimento de calor possam ser consideradas combustíveis para determinados fins, os combustíveis que realmente são considerados importantes industrialmente são em geral mais restritos [34].

Os materiais constituídos de cadeias de carbono ou de derivados comumente disponíveis e que podem ser queimados facilmente, ao ar atmosférico, com desprendimento de grande quantidade de calor controlável, sem esforço, são geralmente os combustíveis que movimentam os “motores (máquinas)” do desenvolvido da sociedade [34,35].

Dentre os principais átomos que constituem os elementos químicos que entram na composição da maioria dos combustíveis destacam-se os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, os quais geralmente constituem o padrão de qualidade do combustível, os átomos de enxofre que, embora, sejam combustíveis, são indesejáveis em reações de combustão por formarem compostos poluentes atmosféricos (SO_2, SO_3); e os átomos de

nitrogênio, nos processos de combustão industrial, não apresentam reações de combustão com liberação de energia, sendo, portanto, também indesejados [35].

O aproveitamento energético destes combustíveis de carbono está quimicamente baseado em reações de combustão, como apresentado no **Esquema 2.2-E1**.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad (a)$$

$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (b)$$

Esquema 2.2-E1. a) Equação da combustão do carbono b) Equação da combustão do hidrogênio molecular.

Os combustíveis podem ser classificados em sólidos, líquidos e gasosos, pois geralmente o seu estado físico determina o método de utilização e tipo de equipamento necessário à combustão.

Conforme a sua origem natural ou derivada, o combustível pode ainda ser denominado respectivamente de primário ou secundário (**Tabela 2.2-T1**).

Tabela 2.2-T1. Classificação dos combustíveis

Classificação do combustível quanto ao estado físico	Classificação do combustível: primário ou secundário	Combustível
Sólidos	Primários	Carvão mineral (turfa, linhito, hulha, antracito), madeira, **sementes oleaginosas e outros**[a].
	Secundários	Coque, carvão vegetal, coque de petróleo, resíduos industriais, combustíveis sólidos de foguete (tiocol, hidrazina, nitrocelulose).
Líquidos	Primários	Petróleo cru, gasolina natural, **óleos vegetais**[a]**.**
	Secundários	Gasolina, querosene, óleo diesel, hidrocarbonetos da pirólise da hulha e do xisto betuminoso, hidrocarbonetos líquidos de síntese a partir de gás de síntese, **alcoóis, biodiesel**[a]**.**
Gasosos	Primários	Gás natural
	Secundários	Gás de hulha, gás de água, gás de alto forno, gases de refino do petróleo

Fonte: HILSDORF (2004),
[a] Dados adaptados.

A energia potencial de um combustível pode ser convertida em energia térmica útil através de uma reação química (reações de oxidação em alta temperatura) entre os compostos de carbono e hidrogênio, com o oxigênio, reação denominada combustão. Na combustão, a combinação dos átomos de carbono e hidrogênio com átomos de oxigênio, libera energia, que se manifesta sob vários tipos de atividades e radiação, inclusive o calor. A reação envolve a produção de compostos (CO_x e H_2O) de menor conteúdo de energia. A energia útil aproveitada é a energia da diferença dos conteúdos energéticos de reagentes e produtos da combustão [35,36].

O **Esquema 2.2-E2** apresenta as equações termoquímicas de combustão respectivamente do gás metano (combustível fóssil-não renovável), do álcool etílico e do gás hidrogênio (combustíveis renováveis).

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -210{,}8 \text{ kcal} \qquad \text{(a)}$$

$$C_2H_6O + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -327{,}6 \text{ kcal} \qquad \text{(b)}$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -68{,}37 \text{ kcal} \qquad \text{(c)}$$

Esquema 2.2-E2. Equações termoquímicas de combustão (a) gás metano (b) álcool etílico (c) gás hidrogênio

2.3 COMBUSTÍVEIS NÃO RENOVÁVEIS

As fontes de energias não renováveis são aquelas encontradas em fontes naturais disponíveis, porém em quantidades limitadas, podendo as mesmas se extinguir totalmente com o decorrer de sua exploração e utilização. Tais fontes não podem ser regeneradas e, portanto tornam-se esgotáveis. Consideram-se fontes de energia não renováveis os combustíveis de origem fóssil tais como o carvão mineral, o **petróleo** bruto, o gás natural e o urânio (este, utilizado em processos de obtenção de energia por fissão ou fusão nuclear). Além das fontes de energia não renováveis constituírem-se em reservas finitas (devido principalmente ao seu longo tempo de reposição), sua distribuição geográfica é bastante descontinua, ao contrário das fontes de energia renováveis com reposição continua de energia proveniente da natureza.

A combustão ou queima de combustíveis de origem fóssil, comumente, vem acompanhada da produção de compostos poluentes ao meio ambiente (compostos de enxofre, derivados de carbono, derivados de nitrogênio e outros).

Outro fator de alta relevância, atribuído aos combustíveis não renováveis, constitui-se nas diferenças de massa dos derivados de carbono (CO_x) lançadas na atmosfera e que conseqüentemente contribuem para o desequilíbrio das cotas de carbono trocadas no meio ambiente de forma natural [37,38].

2.3.1 O PETRÓLEO

O petróleo é um líquido natural oleoso, de coloração variável, desde o amarelo até o preto, com cheiro característico e constituído por uma infinidade de compostos orgânicos com predominância de hidrocarbonetos das séries parafínicas, aromáticos e naftênicos, dependendo da região na qual foi constituído. Sua massa específica pode variar de 0,77 a 0,98 kg/L e incluem-se ainda em sua composição derivados oxigenados, sulfurados, nitrogenados e elementos minerais como o níquel e vanádio. A composição elementar média do petróleo apresenta de 81 a 87% de carbono, 10 a 14% de hidrogênio, 0 a 6% de enxofre, 0 a 7% de oxigênio e 0 a 1,2% de nitrogênio [39].

A palavra petróleo vem do latim petrus (pedra) e oleum (óleo), ou seja, extraído de rochas. A origem do petróleo ainda é controvertida, predominando atualmente a denominada teoria biológica, segundo a qual o petróleo origina-se de restos de plantas e animais marinhos, que se acumularam no fundo de oceanos e soterrados por movimentos da crosta terrestre. Os componentes graxos desses depósitos, em mistura com argila, sofreram com o decorrer dos tempos, inúmeros processos de decomposição anaeróbica (na ausência de gás oxigênio) pela ação de bactérias e microrganismos originando-se os hidrocarbonetos. O material sofreu uma migração através de rochas porosas intercaladas entre rochas impermeáveis, provocada por pressão de correntes de águas subterrâneas, de gases, por adsorção, e outras ações naturais. Essa migração levou o petróleo a alojar-se nas chamadas rochas impermeáveis (arenitos e calcários) juntamente com água e gases separados pelas diferenças de densidades. A perfuração de camadas impermeáveis permite que o petróleo jorre para a superfície, enquanto houver pressão, podendo posteriormente ser retirado por bombeamento [40 - 42].

O petróleo geralmente é classificado conforme sua constituição (base) ou de acordo com suas frações de destilação. A classificação pela constituição (base) considera o tipo predominante de hidrocarboneto (parafínicos, asfálticos e mistos) na mistura petróleo bruto. No petróleo de base parafínica predominam hidrocarbonetos da série dos alcanos,

compostos de cadeia carbônica saturada, do gás metano (CH_4) até a parafina ($C_{35}H_{72}$). No petróleo de base asfáltica predominam os hidrocarbonetos cicloparafínicos ou naftênicos. No petróleo de base mista não há predominância de um tipo de hidrocarboneto, podem variar em composição apreciável entre aromáticos, etilênicos e alcinos (Petróleos em geral extraídos de regiões do Golfo Pérsico). A classificação do petróleo de acordo com suas frações de destilação (classificação de Bureau of Mines) baseia-se na massa específica (determinada a 15,6 ºC) de suas frações principais representativas da gasolina e dos óleos lubrificantes. O petróleo a ser classificado é destilado em condições padronizadas. Inicialmente recolhe-se a fração 1, que destila à pressão atmosférica entre 250 e 275 ºC. A seguir reduz-se a pressão para 40 mmHg e recolhe-se a fração 2, que destila entre 275 e 300 ºC. A primeira fração é considerada como representativa das gasolinas e a segunda representativa dos óleos lubrificantes. Pelas massas especificas das frações estabelece-se a classificação [43,44].

O petróleo bruto apresenta água emulsificada, a qual pode ser retirada usando-se agentes que atuam sobre a tensão superficial da água. Após o tratamento para a retirada do teor de água o petróleo é então encaminhado para o processo de destilação (fracionada) a temperatura ambiente, denominado *topping*, no qual o petróleo é inicialmente aquecido a 350-400 ºC, entrando a cerca de 1/3 da altura da coluna de destilação. O fracionamento produz os seguintes derivados [43, 44, 45].

Fração de gases: destilado até cerca de 50 ºC e constituídos principalmente por gases hidrogênio, metano, propano, butano e buteno. Desta fração obtém-se o gás liquefeito do petróleo-GLP e outros hidrocarbonetos de importância.

Fração gasolina: destilada de 50 a 140 ºC, constituída predominantemente de compostos de C_7H_{16} a C_8H_{18}, utilizada para a produção de éter de petróleo, solventes diversos e gasolina.

Fração querosene: destilada de 150 a 250 ºC, com compostos de $C_{11}H_{24}$ a $C_{12}H_{26}$, utilizada geralmente como combustível nos setores de aviação.

Fração <u>óleo diesel</u> e óleos leves: destilada de 250 a 360 ºC, constituída de frações de $C_{13}H_{28}$ a $C_{17}H_{36}$, sendo esta fração utilizada como combustíveis automotivos (motores diesel) e em processos de craqueamento (quebra de cadeias carbônicas de frações pesadas em frações leves).

Resíduos: constituídos de óleos pesados de $C_{18}H_{38}$ a $C_{25}H_{52}$, geralmente utilizado como combustível em caldeiras, produção de parafina e vaselina.

Os combustíveis líquidos gasolina e óleo diesel são amplamente utilizados em motores automotivos, os quais movimentam, praticamente, todos os setores de transportes de pessoas e produtos diversos das sociedades atuais.

2.3.2 O ÓLEO DIESEL DE PETRÓLEO

O diesel de petróleo é um combustível constituído basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas de $C_{13}H_{28}$ a $C_{17}H_{36}$ e selecionado conforme, as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico [46].

Diferentemente dos motores à gasolina ou álcool que aspiram uma mistura ar/combustível e têm uma ignição por centelha (velas de ignição), nos motores diesel o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível. O ar aspirado para o interior do cilindro é comprimido pelo pistão, de forma a elevar a temperatura. O combustível é injetado diretamente na câmara de combustão, imediatamente antes do instante em que o processo de combustão deva ser iniciado. O tempo decorrido entre o início da injeção e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Este atraso é conseqüência do tempo requerido para que ocorra a pulverização, aquecimento e evaporação do combustível, a sua mistura com o ar seguidos das reações químicas precursoras da combustão e finalmente da auto-ignição da mistura. Quanto menor for o atraso melhor será a qualidade de ignição do combustível. Um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem queimar na câmara, que quando entra em auto-ignição, já fora do ponto ideal, provoca aumento brusco de pressão e um forte ruído característico, chamado de batida diesel [47,48].

O óleo diesel é utilizado em motores de **combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel)** empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos). O **ANEXO IV-1** apresenta uma representação geral de um motor do ciclo diesel.

O óleo diesel é produzido de modo a atender os diversos requisitos em sua utilização em motores e tem algumas características controladas para que os veículos tenham desempenho adequado, com emissões de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais.

Para o Brasil conforme **Resolução ANP nº 12 de 22/03/05 (DOU 23/03/2005)** ficou estabelecido paro o óleo diesel:

"Parágrafo único. A mistura óleo diesel/biodiesel - B2, combustível composto de 98% em volume de óleo diesel e 2% em volume de biodiesel, deve atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (S500, Metropolitano ou Interior) consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2001, parte integrante desta Portaria"
"Art. 2º. Ficam alterados os incisos I e II e inserido o inciso III no art. 2º, da Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, com as seguintes redações:"

"I - Óleo Diesel Automotivo S500 *- de uso rodoviário, para comercialização nos municípios das regiões metropolitanas listados no Anexo I desta Portaria e de acordo com a especificação constante no Regulamento Técnico,*

II - Óleo Diesel Automotivo Metropolitano *- de uso rodoviário, para comercialização nos municípios das regiões metropolitanas listados no Anexo II desta Portaria e de acordo com a especificação constante no Regulamento Técnico,*

III - Óleo Diesel Automotivo Interior *- no caso de uso rodoviário, para comercialização nos demais municípios do País e, para os demais usos, em qualquer município do País, de acordo com a especificação constante no Regulamento Técnico.****"***

O combustível brasileiro de melhor qualidade atualmente, utilizado em regiões metropolitanas de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, tem como limite 500 mg de enxofre por kg de diesel (**S500**), ou seja, dez vezes mais do que o necessário para as novas tecnologias. No restante do País, o diesel apresenta combustível com até 3.500 mg de enxofre (**S3500**), que deve a curto prazo reduzir para 2.000 mg de enxofre por kg.

As **Tabelas 2.3.2-T1 e 2.3.2-T2** apresentam respectivamente as principais características físico-químicas, especificações e regiões de utilização de óleo diesel (especificação para o ponto de névoa) em motores automotivos.

Tabela 2.3.2-T1. Especificações para utilização do óleo diesel em motores automotivos

Especificação	UN	Limite Diesel S500	Limite Diesel S2000	ABNT	ASTM
Cor ASTM (máx.)	-	3	3	Mb 351	D 1500
Enxofre (máx.)	ppm	500	2000	Mb 902	D1552
Destilação (50%)	^oC	245-310	245-310	Mb 45	D86
Destilação (85%)	^oC	360	370	Mb 48	D93
Ponto de Fulgor (mín.)	^oC	38	38	NB 48	D 93
Densidade (20/4 ^oC)	g/mL	0,82-0,865	0,82-0,88	Mb 104	D1298
Viscosidade (40 ^oC)	cSt	2,5-5,5	2,5-5,5	Mb 293	D 445
Ponto de névoa	^oC			Mb 585	D2500
Corrosividade ao cobre 3h a 50 ^oC	-	2	2	Mb 267	D 130
Resíduo de carbono 10% finais da destilação (máx.)	% massa	0,25	0,25	Mb 294	D 524
Cinzas (máx.)	% massa	0,01	0,01	Mb 47	D 482
Número de cetano (mín.)	--	42	42	-	D 613
Índice de cetano (mín.)	-	45	45	-	D 976
Água e sedimentos (máx.)	% volume	0,05	0,05	Mb 38	D1796

Fonte: ANP

Tabela 2.3.2-T2. Especificação para o ponto de névoa do óleo diesel.

	Meses		
Estados	**Dez/Jan/Fev/Mar**	**Abr/Out/Nov**	**Mai/Jun/Jul/Ago/Set**
DF, GO, MG, ES, RJ	19	17	13
SP, MT, MS	18	18	11
PR, SC, RS	17	13	9

Fonte: ANP

A **cor do óleo diesel** é uma característica físico-química atribuída a este combustível que pode indicar alterações no combustível que podem estar associadas a contaminações, degradações por estocagem prolongada até mesmo a problemas no processo de produção.

O **teor de enxofre** corresponde ao conteúdo em concentração deste elemento na amostra de óleo analisada. Esta concentração, em termos de combustível automotivo é totalmente indesejável, uma vez que a combustão deste elemento na presença de oxigênio produz óxidos de enxofre (SO_x) que além de serem tóxicos tornam-se corrosivos quando em contato com os vapores de água (um dos produtos da combustão dos hidrocarbonetos do diesel) formando ácidos de enxofre (ácido sulfúrico, ácido sulfuroso), os quais causariam problemas de oxidação-corrosão nas estruturas metálicas dos motores.

A **temperatura da destilação de 50% do produto** corresponde à medida de temperatura em que um volume de 50% do combustível pode ser destilado. O conhecimento e o controle desta temperatura são de grande importância para estabelecer os teores de extração e do conteúdo de frações leves e frações pesadas no combustível, com a finalidade de avaliar o desempenho e funcionamento (normal e na retomada de velocidade) do motor.

A **densidade** corresponde à razão entre a massa e o volume do combustível. O conhecimento da densidade de um combustível é de grande importância para avaliar o funcionamento das bombas injetoras nos motores. Estas bombas injetoras dosam o volume de combustível injetado. A variação nesta dosagem pode provocar variações na relação de massas ar/combustível aumentando os teores de gases poluentes devido a ocorrência de combustões incompletas.

A **viscosidade** é uma característica físico-química que mede a resistência oferecida por um líquido (neste caso os combustíveis) ao escoamento. O conhecimento e o controle da viscosidade permitem avaliar a atomização do combustível e sua qualidade em termos de lubrificação. Combustíveis pouco viscosos podem provocar desgastes, vazamentos e prejuízos às partes constituintes dos motores (sistemas de injeção, bomba de combustível, conexões e pistão). Combustíveis muito viscosos levam os motores a movimentos (trabalho) exaustivos que geralmente promovem combustão incompleta e conseqüente emissão de poluentes, material particulado e fumaça.

O **ponto de névoa** corresponde ao menor valor de temperatura em que se observa a formação de um aspecto turvo, na amostra de combustível, indicando o início da cristalização de componentes presentes no combustível e que tendem a se separar quando o mesmo é submetido a baixas temperaturas. Combustíveis que apresentam um elevado valor para o ponto de névoa levam o motor a apresentar problemas de partida e perda de potência em temperaturas baixas.

A **corrosividade ao cobre** é uma avaliação que analisa a atividade corrosiva do combustível correlacionada a materiais de cobre. No caso do diesel esta atividade está geralmente associada com a presença de enxofre, de seus teores, sob a forma elementar ou como acido sulfídrico (H_2S).

A **porcentagem de resíduo de Carbono** corresponde ao teor de resíduos obtidos após a evaporação das frações voláteis do produto, sendo este submetido ao aquecimento sob condições controladas (sem estar aditivado). Elevadas quantidades de resíduos de carbono podem provocar a formação de uma quantidade excessiva de sólidos na câmara e em conseqüência uma maior contaminação de óleo lubrificante por fuligem.

A **percentagem de água e sedimentos** avalia a medida do teor de água e produtos sedimentados presentes no combustível. Os elevados valores percentuais (superior às especificações) destes componentes no combustível podem acelerar os processos de deterioração, saturar os sistemas filtrantes e prejudicar as reações de combustão.

O **teor de cinzas** corresponde ao percentual de resíduos inorgânicos (não combustíveis) determinado após a incineração de uma amostra do combustível. Estes resíduos também podem provocar depósitos indesejáveis em uma quantidade que pode prejudicar o funcionamento do motor (pistões e câmara de combustão).

O **número de cetano** avalia a qualidade de ignição de um combustível (diesel ou correspondente). Em temos físicos, o número de cetano correlaciona-se com o retardo de ignição, sendo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição no motor e, portanto, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo.

O **índice de cetano**, assim como o número de cetano (podendo ser substituto deste), correlaciona-se com a qualidade de ignição do combustível.

O índice de cetano apresenta correlação com o número de cetano podendo ser determinado a partir da densidade e temperatura de destilação de 50% do produto.

A fórmula utilizada foi desenvolvida pela ASTM (American Society for Testing Materials) e consta no método D976.

O método ASTM D4737 também fornece uma fórmula que pode ser usada para cálculo de índice de cetano. Reduzidos valores de índice de cetano podem provocar dificuldades de partida a frio, depósito nos pistões e mau funcionamento do motor.

Valores altos de índice de cetano apresentam as seguintes influências: facilidade de ignição do motor a frio, rápido aquecimento, dificulta a ocorrência de erosão dos pistões e reduz a possibilidade de pós-ignição, possibilitando o bom funcionamento do motor (com baixo nível de ruído), além de minimizar a emissão (no caso do diesel) de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.

$$IC = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

Onde:

D = densidade a 15° C, (g/cm^3)
B = temperatura da destilação de 50% do produto,(^{o}C)

O **ponto de fulgor** é a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. O ponto de fulgor está ligado à inflamabilidade do combustível, servindo de indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do combustível.

2.4 COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS

As fontes de energias renováveis são aquelas que em geral podem ser repostas em tempo hábil de sua utilização, tanto por intermédio de ações antrópicas, como por reposições naturais. As fontes renováveis são virtualmente inesgotáveis, desde que sejam respeitadas as suas limitações de extração, utilização e reposição em termos de quantidades disponíveis em cada tempo. Uma das grandes vantagens da utilização de fontes de energia renováveis (particularmente os de origem vegetal) está no fato de produzirem compostos menos poluentes, e de menor impacto ambiental em seus processos de queima, além de fazerem parte da massa de carbono naturalmente processada pelos vegetais [50]. Dentre os principais combustíveis renováveis destacam-se: o etanol, os óleos vegetais e o biodiesel.

2.4.1 O ÁLCOOL

Os alcoóis são compostos orgânicos que apresentam o grupo hidroxila (-OH), ligado a carbono saturado. O nome álcool vem do árabe *al-kuhul* que significa líquido. São compostos de grande importância para Química, pois além de agirem como solventes de muitos compostos orgânicos e inorgânicos, também podem ser utilizados para a síntese de muitas classes de compostos, tais como: alquenos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres e outros [51].

Os alcoóis mais conhecidos e utilizados são o metanol, o etanol, o isopropanol, o glicol e o glicerol (**Figura 2.4.1-F1**). Os dois primeiros, sobretudo, são amplamente utilizados como combustíveis em veículos automotores.

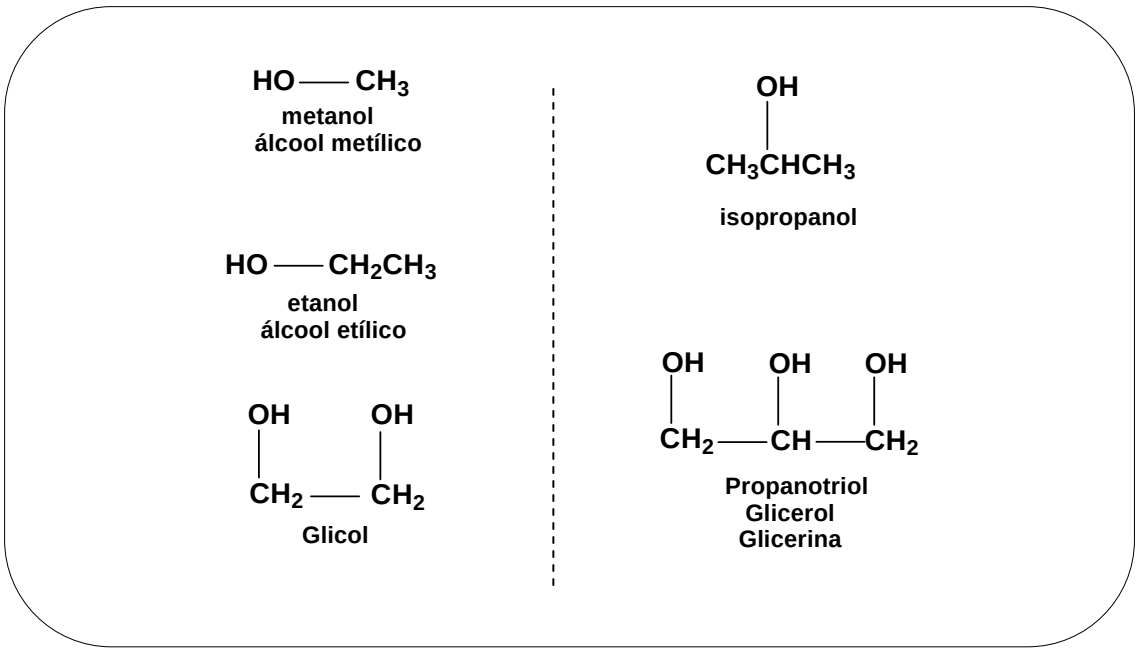


FIGURA 2.4.1-F1. Fórmulas estruturais dos alcoóis metanol, etanol, isopropanol, glicol e glicerol.

O **metanol** ou **álcool metílico** é um líquido incolor, massa molecular igual a 32,04u e possui um odor suave na temperatura ambiente. Desde sua descoberta, no final do século XVII, o metanol evoluiu para ser uma das matérias primas mais consumida na indústria química, podendo ser obtido por destilação seca (aquecimento a elevadas temperaturas e em ausência do ar) da madeira, ou modernamente pela hidrogenação catalítica do monóxido de carbono sob alta pressão e temperatura (300 a 400 ^{o}C). O metanol possui propriedades narcóticas peculiares, sendo também um irritante para as mucosas. Seu principal efeito tóxico é exercido sobre o sistema nervoso, particularmente os nervos ópticos e possivelmente a retina. O efeito sobre os olhos tem sido atribuído a neurite óptica, seguida de atrofia do nervo óptico. Uma vez absorvido, é lentamente eliminado. O estado de coma produzido por ingestão massiva pode durar de 2 a 4 dias. No corpo, os produtos formados a partir de sua oxidação são o formaldeído e o ácido fórmico, ambos tóxicos. Devido à lentidão com a qual é eliminado, deve ser considerado como um veneno de efeito cumulativo. Ainda que exposições curtas aos vapores não devam causar efeitos prejudiciais, quando se tornam diárias podem resultar em acúmulo de metanol suficiente para provocar danos à saúde [52].

O **etanol** ou **álcool etílico** constitui-se em um líquido incolor, de cheiro característico, massa molecular 46,07u e vem sendo descrito como um dos mais peculiares compostos orgânicos contendo oxigênio, dado a sua ampla combinação de propriedades como solvente, germicida, anti-congelante, combustível, depressivo, componente de bebidas, além de grande versatilidade como intermediário químico para outros produtos.

O etanol pode ser obtido pela fermentação de carboidratos de uma grande variedade de fontes (melaço da cana de açúcar, sucos de frutas, milho e outros). A fermentação é usualmente realizada pela adição de levedura a uma mistura de açucares e água. A levedura contém enzimas que promovem uma longa série de reações que resulta na conversão de um açúcar mais simples como a glicose ($C_6H_{12}O_6$) em álcool etílico e dióxido de carbono.

A destilação de uma solução, de álcool etílico e água, resultam em álcool etílico com uma concentração máxima de 95%. Esta mistura é conhecida como azeótropo e destila a uma temperatura mais baixa (78,15 ºC; 1atm) do que o álcool puro (78,3 ºC; 1atm) e do que água pura (100 ºC; 1atm).

O álcool etílico puro pode ser obtido adicionando-se benzeno ao azeótropo álcool/água: 95% /5% com posterior destilação. A obtenção industrial de etanol se dá pela síntese a partir do etileno, como subproduto de determinados processos, ou por fermentação do açúcar, amido ou celulose. No caso do Brasil, o principal método para obtenção de etanol baseia-se na fermentação de açúcar de cana. Sob condições ordinárias, é um líquido incolor e claro, volátil, inflamável, possuindo um odor agradável e característico. Suas propriedades físicas e químicas dependem primeiramente do grupo hidroxila, -OH, o qual imputa polaridade à molécula, além de promover interações intermoleculares via ligações de hidrogênio. Essas duas características ocasionam as diferenças observadas entre os álcoois de baixo peso molecular (incluídos aí o metanol e o etanol) e os respectivos hidrocarbonetos.

Estudos de espectroscopia no infravermelho mostram que, no estado líquido, as ligações de hidrogênio são formadas pela atração do hidrogênio da hidroxila de uma molécula pelo oxigênio da hidroxila da outra molécula. Tal efeito de associação faz com que o etanol no estado líquido se comporte como um dímero. No estado gasoso, entretanto, ele é um monômero [53].

Dentre as principais reações químicas, características, dos alcoóis (em particular o metanol e o etanol) estão: a desidratação, a desidrogenação, a oxidação, a esterificação, além de reações com metais e compostos alcalinos (em geral Na, K, KOH e NaOH) através de substituição e reações de deslocamento do hidrogênio do grupo hidroxila

formando alcóxidos junto a moléculas de água (no caso de bases) ou gás hidrogênio (no caso de metais) [54,55].(**Esquema 2.4.1-E1**)

Equações de reações do metanol com base e metanol com metal

$$CH_3\text{-}OH + X^+ OH^- \longrightarrow CH_3\text{-}O^- X^+ + HOH \quad \textbf{(a)}$$

metóxido

$$CH_3\text{-}OH + M \longrightarrow CH_3\text{-}O^- M^+ + H_2 \quad \textbf{(b)}$$

metóxido

Equações de reações do etanol com base e etanol com metal

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + X^+ OH^+ \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}O^- X^+ + HOH \quad \textbf{(c)}$$

etóxido

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + M \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}O^- M^+ + H_2 \quad \textbf{(d)}$$

Etóxido

Esquema 2.4.1-E1. (a), (c): reações de substituição do H em metanol e etanol; (b), (d): reações de deslocamento do H em metanol e etanol.

O emprego de metanol, etanol e outros combustíveis derivados de biomassa, vêm encontrando um mercado crescente como conseqüência de políticas econômicas ou de esforços em prol da redução da poluição atmosférica, causada por emissões veiculares.

No caso específico do Brasil, a tradição em cultura de cana-de-açúcar, aliada a uma conjuntura econômica surgida com o aumento do preço do petróleo no início dos anos 70, levaram o país a utilizar, a partir daquela década, etanol hidratado puro e etanol anidro em mistura (22±2 % v/v) com gasolina, como combustíveis para a sua frota veicular leve.

O álcool é um combustível para motores a explosão do tipo ciclo Otto. Ele é usado desde o inicio da indústria automotiva. Porém com a utilização de combustíveis fósseis, no começo do século 20 muito mais barato e abundante, tornou o álcool uma opção praticamente não usada, até a crise do petróleo na década de 70, quando o governo brasileiro resolveu criar um programa chamado Pró-álcool, que visava à utilização do combustível feito apartir de matéria orgânica, como cana-de-açúcar e mandioca.[56,57]

Foi feito o estudo econômico e técnico para a produção destes vegetais, e a sua transformação em álcool. Convém destacar que as principais empresas de automóveis brasileiras da época a Volkswagen, Fiat, Ford e Chevrolet fizeram adaptações em seus veículos, criando uma versão a álcool que era distinta da versão à gasolina, favorecendo o desenvolvimento desse mercado combustível [56,57]. A **Tabela 2.4.1-T1** apresenta algumas das propriedades físicas do alcoois metanol e etanol.

Tabela 2.4.1-T1. Propriedades físicas do alcoois metanol e etanol

Propriedade	Etanol	Metanol
Ponto de congelamento (ºC),1 atm	-114,1	-97,68
Ponto de ebulição (ºC),1 atm	78,3	64,70
Temperatura crítica ºC	243,1	239,4
Calor de fusão (J/g)	104,6	103
Calor de combustão a 25 ºC (J/g)	29.676,7	22.662
Limite de inflamabilidade no ar	4,3-19,0	6-36
Temperatura de auto ignição ºC	793	470
Ponto fulgor (vaso fechado) ºC	14	12
Calor específico (L) 25 ºC,J/g.K	2,42	2,533
Densidade a 20 ºC (g/mL)	0,789	0,787

Fonte: METANEX

O primeiro carro a álcool lançado foi o Fiat 147 em 1978, daí até 1986 o carro a álcool ganhou o gosto popular e embora o consumo de álcool combustivel no Brasil tenha diminuído com as crises do Pró-alcool, a tecnologia atualmente desenvolvida dos veículos Flex Fuel trouxe o álcool (etanol) novamente ao rol dos combustiveis mais consumidos no pais.

O glicerol ou 1, 2, 3 - propanotriol é um composto (tri-álcool) líquido à temperatura ambiente, incolor e inodoro. Possui ponto de fusão 17,8°C e ferve com decomposição a 290°C. O glicerol é miscível em água (e etanol) e por ser bastante higroscópico tornar-se uma valiosa substância para a indústria de cosméticos. Pode ser obtido industrialmente como um subproduto da hidrólise de triglicerídeos de óleo e gorduras (animais e vegetais) ou pela fermentação de açucares. Dentre outros usos do glicerol citam-se: o seu uso como fonte de nutrientes para culturas de fermentação na produção de antibióticos (CUNHA, et al – 2006), bem como solvente, adoçante, substância para a fabricação de explosivos, sabões líquidos, doce, licores, tintas, lubrificantes, como um componente de misturas de anticongelante, medicamentos e outros. Atualmente constitui-se também em um importante subproduto de reações de transesterificação para a produção de biodiesel [58].

2.4.2 OS ÓLEOS E GORDURAS DE ORIGENS VEGETAIS E ANIMAIS

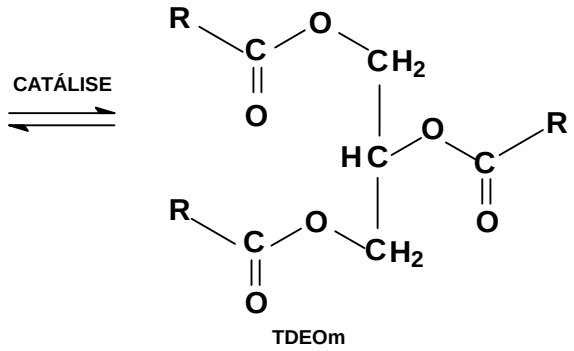
Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos chamadas de triglicerídeos.

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos seus triacilgliceróis. A resolução N° 20/77 do CNNPA define a temperatura de 20 ºC como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. As gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídos por misturas de trialcilgliceróis que contém quantidades de grupos acila saturados maiores do que a de insaturados. O mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu, macaúba e cacau, que são gorduras comestíveis de origem vegetal. Com relação a alguns óleos, como o de oliva, é comum a denominação de azeite, atribuído somente para óleos provenientes de frutos, como a oliva e o azeite de dendê [59,60].

A estrutura e a composição dos óleos e gorduras são constituídas basicamente de triglicerídeos. Os triglicerídeos são triésteres provenientes de esterificações de ácidos graxos com glicerol (1,2,3-triidroxipropano). Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações simples e nos ácidos graxos insaturados por ligações duplas, podendo estes, serem denominados mono-,di-,tri- e poliinsaturados.

Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das duplas ligações. As ligações duplas dos ácidos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), frequentemente separadas por grupos metilênicos ($-CH_2-$). As duas unidades da molécula encontram-se frequentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo cis (Z). Entretanto, a configuração cis pode ser convertida no isômero trans (E) no processo da rancificação autoxidativa, em reações de hidrogenação catalítica na presenção de níquel e nos aquecimentos prolongados em temperaturas elevadas [61-64].

As cadeias de carbono correspondentes aos ácidos graxos representam aproximadamente 95% da massa molecular dos triglicerídeos. (**Esquema 2.4.2-E1**)



O ácido láurico (dodecanóico) constitui de 40 a 50% da composição de ácidos graxos dos triacilgliceróis de certas palmeiras entre as quais se destacam as espécies Cocos nucifera (coco), Orbygnia martiniana (babaçu), Astrocaryum tucuna (tucum), Elaeis guineensis e Acrocomia aculeata (macaúba). Embora estes lipídeos provenham de espécies diferentes, os seus trigliderideos são conhecidos indistintivamente por óleos ou gorduras de coco do grupo que fornecem ácido láurico.

O ácido láurico possui estrutura que favorece um equilíbrio de ação hidrofílica-lipofílica apropriado para o uso na indústria de detergentes. Os óleos ou gorduras do grupo contendo acila do ácido láurico se caracterizam também por apresentarem índice de saponificação superior entre 240 e 250, já que os valores destes índices são inversamente proporcionais, médias das massas dos seus triglicerídeos [59-64].

A **Tabela 2.4.2-T1** apresenta alguns exemplos de ácidos graxos que ocorrem em óleos e gorduras.

Tabela 2.4.2-T1. Principais ácidos graxos que podem ocorrer em óleos e gorduras.

Fórmula	C/I[1]	Nomenclatura	Nome Trivial	PF ºC
Ácidos graxos saturados				
CH_3-$(CH_2)_2$-COOH	4:0	Butanóico	Butírico	-5,3
CH_3-$(CH_2)_4$-COOH	6:0	Hexanóico	Capróico	-3,2
CH_3-$(CH_2)_6$-COOH	8:0	Octanóico	Caprílico	16,5
CH_3-$(CH_2)_8$-COOH	10:0	Decanóico	Cáprico	31,6
CH_3-$(CH_2)_{10}$-COOH	12:0	Dodecanóico	Láurico	44,8
CH_3-$(CH_2)_{12}$-COOH	14:0	Tetradecanóico	Miristico	54,4
CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH	16:0	Hexadecanóico	Palmítico	62,9
CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH	18:0	Octadecaóico	Esteárico	70,1
CH_3-$(CH_2)_{18}$-COOH	20:0	Eicosanóico	Araquídico	76,1
CH_3-$(CH_2)_{20}$-COOH	22:0	Docosanóico	Behênico	80,0
Ácidos graxos insaturados				
$CH_3(CH_2)_3CH=CH-(CH_2)_7$-COOH	16:1(9)	9-Hexadecenóico	Palmitoléico	
$CH_3(CH_2)_3CH=CH-(CH_2)_7$-COOH	18:1(9)	9-Octadecenóico	Oléico	16,3
$CH_3(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7CO_2H$	18:2(9,12)	9,12-Octadecadienóico	Linoléico	5,0

Fonte: MORETTO (1998)

[1]Número de carbonos na cadeia do ácido graxo/posição da insaturação

A **Tabela 2.4.2-T2** apresenta a relação dos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais de algodão, canola, girassol, soja e babaçu.

Tabela 2.4.2-T2. Descrição dos intervalos de percentuais dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais (algodão, canola, girassol, soja, babaçu)

Ácido graxo		Óleo vegetal				
		Algodão	Canola	Girassol	Soja	Babaçu
Mirístico	(C/I-14:0)	0,4-2,0	< 0,2	< 0,5	< 0,5	11,0-27,0
Palmítico	(C/I-16:0)	17,0-31,0	2,5-6,5	3,0-10,0	7,0-14,0	5,2-11,0
Palmitoléico	(C/I-16:1)	0,5-2,0	< 0,6	< 1,0	< 0,5	-
Esteárico	(C/I-18:0)	1,0-4,0	0,8-3,0	1,0-10,0	1,4-5,5	1,8-7,4
Oléico	(C/I-18:1)	13,0-44,0	53,0-70,0	14,0-35,0	19,0-30,0	9,0-20,0
Linoléico	(C/I-18:2)	33,0-59,0	15,0-30,0	55,0-75,0	44,0-62,0	1,4-6,6
Linolênico	(C/I-18:3)	0,1-2,1	5,0-13,0	< 0,3	4,0-11,0	-
Láurico	(C/I-12:0)	-	-	-	-	40,0-55,0

Fonte: MORETTO (1998)

As propriedades físicas, químicas e nutricionais dos óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e das cadeias de carbonos dos ésteres presentes nas moléculas dos trialcilgliceróis.

A **densidade relativa** expressa geralmente em g/cm^3 representa a relação entre a massa de uma substancia e a massa de igual volume de água a dada temperatura. A densidade para triglicerídeos é menor quanto menor for sua massa molecular e mais alto for o seu grau de insaturação. As gorduras são mais densas no estado sólido do que no estado líquido.

O **índice de saponificação** é o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres e saponificar um grama de gordura. Quanto maior o índice de saponificação, mais base será consumida sendo, portanto, uma gordura que se presta para a fabricação de sabão.

O **índice de iodo** é o número de miligramas de iodo absorvidos por 1 grama de gordura. Existem duas soluções titulantes, a solução de Wijs (onde 1ml de reagente possui 13mg de iodo) e a solução de Hanus (onde 1ml de reagente possui 13,2mg de iodo).

O **índice de peróxido** é a medida do conteúdo de oxigênio por 1000g de óleo ou gordura. O método determina em mols por 1000g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Tais substâncias são denominadas de peróxidos ou produtos similares provenientes de oxidação dos triglicerídeos.

A **matéria insaponificável** corresponde ao material que depois da saponificação dos ésteres (óleos ou gordura) a mesma é extraída por solvente (conforme metodologia), permanecendo não volátil ao redor de 80ºC.

O **índice de acidez** é a massa de hidróxido de potássio (em miligramas) consumida na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo. A acidez livre dos óleos e gorduras decorre da hidrolise parcial dos triglicerídeos não sendo, portanto, uma constante ou característica, mas uma variável intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura.

A **Tabela 2.4.2-T3** apresenta as principais características físico-químicas dos óleos vegetais algodão, algodão, canola, girassol, soja e babaçu.

Tabela 2.4.2-T3. Descrição de algumas características físico-químicas dos óleos vegetais de algodão, canola, girassol, soja e babaçu

Propriedade Físico-química	Óleo vegetal				
	Algodão	**Canola**	**Girassol**	**Soja**	**Babaçu**
Densidade relativa 25 ºC	0,915-0,923	0,911-0,917	0,915-0,920	0,916-0,92	0,914
Índice de saponificação	189-198	182-193	188-194	189-195	245-256
Índice de iodo (Wijs)	99-119	110-126	110-143	120-143	10-18
Matéria insaponificável	máx.1,5	máx.2,0	máx.1,5	máx.1,5	máx.1,2
Acidez					
Óleo refinado	máx.0,3	máx.0,3	máx.0,3	máx.0,3	máx.0,3
Óleo semi refinado/bruto	máx.0,5/-	máx.0,5/2,0	máx.0,5/2,0	máx.0,5/2,0	máx.-/5,0
Índice de peróxido	máx.10	máx.10	máx.10	máx.10	máx.10

Fonte: ANVISA

2.4.2.1 A PALMEIRA E O ÓLEO DE MACAÚBA

O Brasil ainda pode ser considerado um país de excelência no que se referem os aspectos da biodiversidade. Embora, reservas naturais como a mata atlântica (no litoral oceânico) e os cerrados do Centro Oeste estejam quase que, totalmente explorados e devastados, a biodiversidade ainda estabelece todo o seu esplendor genético e biomolecular em grandes reservas vegetais e animais como a floresta amazônica na Região Norte e em ilhas biológicas espalhadas nas outras regiões brasileiras. Em meio às diferentes fontes vegetais, da biodiversidade nacional, encontram-se as palmeiras, fontes ricas em compostos fundamentais, tais como vitaminas, sais minerais, carboidratos, lipídios e proteínas, as quais são fontes de energia promissora para o desenvolvimento e fornecimento dos vários setores racionais de produção de uma sociedade. O território brasileiro ainda possui um grande número de variedades distintas de palmeiras que, devidamente exploradas, pelo valor e multiplicidade de seus produtos, podem desempenhar um papel de importância na economia brasileira.

Dentre as palmeiras espalhadas pelas extensões territoriais brasileiras, destacam-se: o dendezeiro (*Elaies guineensis*), o assaiseiro (*Euterope oleracea*), o coqueiro da Bahia (*Cocus nucífera*), a carnaubeira (*Copernícia vinífera*), o licuriseiro (*Cocus Syagnus coronata*) e o macaubeiro (*Acrocomia aculeata*).

O gênero *Acrocomia* compreende duas espécies: *aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. e *A. hassleri* (B. Rodr.) W. J. Hahn, as quais diferem no tamanho e porte dos indivíduos. A espécie *A.aculeata* (de maior porte) encontra-se distribuída em regiões secas da América Tropical e a espécie *A. hassleri* é comum em regiões de cerrado no Brasil e Paraguai. O termo *Acrocomia* deriva do grego "*Akron"* (uma) *e "Kome"* (cabeleira) sugerindo que as folhas estão dispostas no formato de uma coroa. A *Acrocomia aculeata* foi primeiramente descrita por Jacquin em 1763 tendo como basinômio *Cocos aculeatus* Jacq.. Em 1824, foi inserida por Martius no gênero *Acrocomia*, sendo designada como *Acrocomia sclerocarpa.* Posteriormente, em 1845, Loddiges coloca ambos em sinonímia, designando-a como *Acrocomia aculeata.* Em termos taxonômicos descreve-se: *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. [65-67]

O nome vulgar ou popular varia de acordo com a região de distribuição desta espécie: Mbocayá (Argentina); totaí (Bolivia); corozo (Colombia, Venezuela); tamaco (Colombia); coyol (Costa Rica, Honduras, Mexico); corosse (Haiti). Também se registram como nomes populares desta espécie: macaw palm, macaya, groo groo, grugru palm, corosse, mbocayá, cobrush, coquito, mocayá, catey, cayara, cayiete, ocori, palma de vino, gri-gri, mucajá, grou grou. No Brasil, é conhecida por bocaiúva, chiclete-de-baiano, coco-

baboso, coco-de-catarro, coco-de-espinho, macacauba, macaiba, macaibeira, macajuba, macaúba, macaúva, mucaia, mucaja e mucajaba. [65-67]

A *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart apresenta diversas sinonímias descritas na **Tabela 2.4.2.1-T1**.

Tabela 2.4.2.1-T1. Exemplificações de algumas sinonímias apresentadas para a macaúba.

Sinonímias da palmeira *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart	
Acrocomia antiguana L.H. Bailey	*Acrocomia pilosa* León
Acrocomia fusiformis Sweet	*Acrocomia sclerocarpa* Mart.
Acrocomia grenadana L.H. Bailey	*Acrocomia sclerocarpa var. wallaceana*
Acrocomia ierensis L.H. Bailey	*Acrocomia spinosa* (Mill.) H.E. Moore
Acrocomia intumescens Drude	*Acrocomia totai* Mart.
Acrocomia mexicana Karw. ex Mart.	*Acrocomia vinifera* Oerst.
Acrocomia microcarpa Barb. Rodr.	*Cocos aculeatus* Jacq.
Acrocomia mokayayba Barb. Rodr.	*Cocos fusiformis* Sw.

A denominação “mbocayá” deriva das palavras indígenas “mboka” (que se quebra estalando) e “ya” ou “já” (fruto), indicando árvore de frutos que estalam. *Acrocomia aculeata* é uma palmeira nativa das florestas tropicais cujo estipe atinge de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro. A região dos nós é coberta de espinhos escuros, pontiagudos com cerca de 10 cm de comprimento. As folhas verdes, ordenadas em diferentes planos dando um aspecto plumoso à copa, são pinadas com comprimento variando de 4 a 5 m, apresentando aproximadamente 130 folíolos de cada lado e espinhos na região central. Entre as folhas destacam-se a espata de até 2 m de comprimento, as inflorescências amarelas e os cachos de frutos de tom marrom-amarelado. A inflorescência é em espádice, com 50 a 80 cm de comprimento e protegida por espata de acúleos castanhos. As flores possuem coloração amarelo - claro, são unissexuais e ambos os sexos aparecem numa mesma inflorescência. As flores femininas nascem na base da inflorescência e as masculinas no topo. Os frutos são esféricos ou ligeiramente achatados, em forma de drupa globosa com diâmetro variando de 2,5 a 5,0 cm. O epicarpo rompe-se facilmente quando maduro. O mesocarpo é fibroso, mucilaginoso, de sabor adocicado, rico em glicerídeos, de coloração amarelo ou esbranquiçado, comestível. O endocarpo é fortemente aderido à polpa (mesocarpo), com parede óssea enegrecida e a amêndoa oleaginosa, comestível e revestida de uma fina camada de tegumento. Cada fruto contém, geralmente, uma semente envolvida por endocarpo duro e escuro com aproximadamente 3 mm de espessura. O óleo de amêndoa, cuidadosamente extraído, pode apresentar

qualidades e características de acidez e transparência, semelhantes às dos óleos refinados industrialmente. A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre setembro e janeiro. Os principais polinizadores são coleópteros das famílias Curculionidae, Nitidulidae e Escarabaeidae. A inflorescência é visitada pelas abelhas do grupo *Trigonia,* que coletam o pólen das flores masculinas e polinizam as flores femininas. Em condições naturais, as sementes podem levar de um a dois anos para germinar. No entanto, quando submetidas à escarificação e acondicionadas a temperatura superior a 35 ^{o}C podem germinar entre quatro e seis meses. As plântulas apresentam crescimento lento. (Dados de LORENZI-2006). [65-70]

Conforme o trabalho de Tabai (1992) as sementes de macaúba apresentam longos períodos de dormência, cerca de 4 a 5 anos, mas estudos morfogenéticos, utilizando a cultura de embriões *in vitro*, demonstraram uma diminuição no tempo de germinação das sementes, possibilitando a obtenção de pequenas plantas em 16 semanas de inoculação.[71]

Esta palmeira tem forte interação com a fauna, seus frutos integram a dieta de araras, capivaras, antas, emas entre outros animais, os quais são os dispersores das sementes (Pott; Pott, 1994). *Acrocomia aculeata* habita áreas abertas e com alta incidência solar, adapta-se a solos arenosos e com baixo índice hídrico. Porém, desenvolve-se melhor em locais onde há solos férteis (Gray, 2005; Missouri, 2005). [72,73]

Com ampla distribuição geográfica, ocorre em todo o Trópico Americano, do México a Argentina, Bolívia, Paraguai, Antilhas, exceto Equador e Peru. Preferencialmente, em regiões com estação chuvosa bem definida e de baixas altitudes. No entanto, há registros de sua ocorrência nos Andes Colombianos cuja altitude é de 1200 m. Sua área de distribuição tem sido fortemente influenciada pelas atividades humanas. Na Costa Rica, foi introduzida pelos índios na época pré-colombiana, no México e América Central pelos maias. [74]

No Brasil, é considerada como a palmeira de maior dispersão, com ocorrência de povoamentos naturais desta espécie em quase todo território. Entretanto, as maiores concentrações estão localizadas em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, sendo amplamente espalhada pelas áreas de Cerrado. No passado, ela ocorria em abundância também em São Paulo, mas as populações naturais foram sistematicamente substituídas pelo cultivo do café (Novaes, 1952). [75]

A **Figura 2.4.2.1-F1** apresenta os teores em ácidos graxos do mesocarpo e das amêndoas com suas correspondentes estruturas químicas.

O **ANEXO IV-2** apresenta as principais características físicas da macaúba e seus frutos.

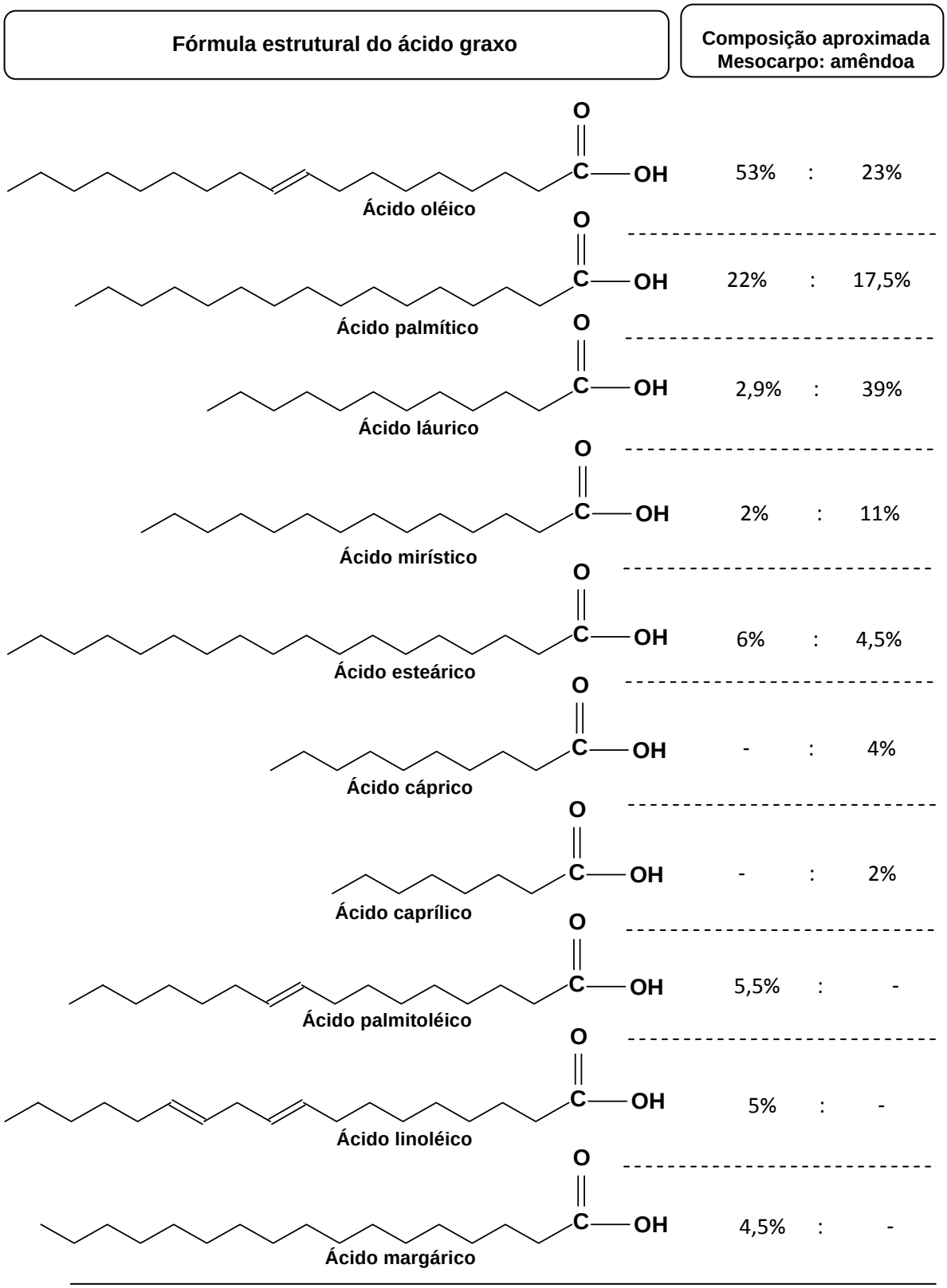


Figura 2.4.2.1-F1. Composição aproximada em ácidos graxos nos óleos de mesocarpo e amêndoa de macaúba. (descrito em trabalho de Fortes & Baugh,1999).

2.4.3 O BIODIESEL

2.4.3.1 HISTÓRICO DO BIODIESEL

Rudolph Diesel apresentou em 1900, na Exposição Universal de Paris, na França, um protótipo de motor a combustão por compressão, o qual foi acionado utilizando óleo de amendoim (cultura difundida nas colônias francesas na África) [76]. Entretanto, fatores geo-políticos e econômicos envolvendo o petróleo estabeleceram a preferência desta fonte de energia e seus derivados, para alimentação dos motores a combustão. Outros fatores de ordem intrínseca à queima dos óleos vegetais impediram o sucesso destes biocombustíveis no funcionamento de motores [77]. Os óleos vegetais apresentavam dificuldades para se obter uma boa combustão, atribuídas a sua elevada viscosidade, que impedia uma adequada injeção nos motores. O combustível de origem vegetal deixa depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva. A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu à descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool, resultando em ésteres mono – alquílicos. Este tratamento permitiu superar as dificuldades com a combustão. Um cientista belga, Charles G.Chavanne patenteou o processo de produção em 1937 (**patente 411.877)**, ver cópia desse documento no **ANEXO IV-3**. Conforme registrado na literatura (ver ASSUNPÇÂO – 2006), em 1938 ocorreu o primeiro uso de combustíveis transesterificados produzidos a partir de óleos vegetais com o funcionamento de um ônibus de passageiros na linha Bruxelas-Luvain, na Bélgica.

Considerando-se os aspectos químicos, as moléculas de um éster monoalquílico obtido do óleo vegetal, embora contendo o grupo -COO-, possuem cadeias longas de carbono, as quais se assemelham com as cadeias de carbonos presentes nas moléculas do diesel de petróleo. As características de rendimento e funcionamento dos motores utilizando ésteres monoalquílicos são praticamente idênticas em relação às características do diesel.

Os combustíveis constituídos de ésteres monoalquílicos foram então denominados de biodiesel, atribuição feita por autores chineses em 1988. [78]

Durante a Segunda Guerra Mundial houve inativação das fontes de fornecimento de combustíveis fósseis, proporcionando desta forma mais um incentivo para as pesquisas por fontes alternativas de energia. Países como a Índia, a China e a Bélgica passaram a utilizar de maneira intensa os combustíveis de origem vegetal. Durante aproximadamente 1 ano (1941-1942) ocorreu o funcionamento de uma linha de ônibus em Bruxelas, na Bélgica. Entretanto, com o fim da II Guerra Mundial e o restabelecimento da utilização dos

combustíveis de origem fóssil (petróleo e seus derivados), principalmente devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade (especialmente no Oriente Médio) o incentivo às pesquisas e a utilização de combustíveis alternativos ficou praticamente abandonada. [78,79]

A utilização de óleos vegetais (*in natura*) em motores pode, atualmente, ser realizada apenas nos casos de modificação dos sistemas de motores (sistema elsbett), porém o método da transformação de óleos vegetais, desenvolvida por Chavanne, tornou-se o mais adequado, uma vez que, não requer nenhuma modificação dos sistemas de motores. Obviamente, por não necessitar de possíveis dispêndios financeiros extras, este método representa uma ótima alternativa para os setores de transportes [80].

Em 1988 inicia-se a produção de biodiesel na Áustria e em 1997 os Estados Unidos aprovam o biodiesel como um importante combustível alternativo. [81]

Em 2002 a Alemanha ultrapassa a marca de 1 bilhão de litros de biodiesel de canola por ano tornando-se o maior produtor e consumidor de biodiesel europeu. Com capacidade de 460 mil toneladas por ano, a França é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel. O grande incentivo dos Estados Unidos para a produção de biodiesel está centrado em fatores estratégicos e “ambientais”. A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, mistura essa que tem sido chamada de B20. [82,83,84]

Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma **ASTM D-6751** e na Europa pela norma **pr EN 14214**.

Na Malásia as projeções para a produção de biodiesel tiveram seus interesses aumentados, uma vez que o país é o maior produtor mundial de óleo de dendê com rendimentos em torno de 5.000 kg de óleo por hectare. [85]

Pode-se dizer que dentre os motivos que promoveram o grande incentivo e despertou o interesse para as pesquisas e produção de biodiesel está em fatores ambientais. O aquecimento global e as taxas crescentes de poluição, provocadas em grande parte pela queima de combustíveis de origem fóssil, alavancou as iniciativas em busca de combustíveis alternativos e renováveis. A questão ambiental constitui-se em uma importante força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos oriundos da biomassa, especialmente do biodiesel. Entretanto, atualmente, esta questão ganha um reforço devido à importância estratégica de substituição dos combustíveis fósseis não só pela redução de emissões, mas também por fatores econômicos, de desenvolvimento agrícola, regional e devido ao aumento de consumo de combustíveis fósseis, além do reconhecimento de que estes últimos são finitos.

2.4.3.2 DEFINIÇÕES

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” (Estados Unidos) como um derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do **ciclo Diesel**). Com relação às comparações do biodiesel com o diesel de petróleo citam-se o fato do primeiro ser virtualmente livre de enxofre e aromáticos; possuir um alto número de cetano, um teor médio de oxigênio em torno de 11%; uma maior viscosidade e um maior ponto de fulgor que o diesel convencional, ser associado diretamente a atividades agrícolas, ser um combustível renovável, atóxico, não poluente, totalmente degradável e ter um preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial, fato este que pode facilmente ser resolvido através de incentivos fiscais sobre os itens do material de partida (óleo e álcool) e pela utilização de óleos e gorduras residuais. [86-88]

2.4.3.3 ATRIBUIÇÕES QUÍMICAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: TRANSESTERIFICAÇÃO, ESTERIFICAÇÃO E REAÇÕES ENZIMÁTICAS

O biodiesel pode ser obtido através de reações de transesterificação, esterificação e reações enzimáticas. A transesterificação (**Esquema 2.4.3.3-E1**) consiste, em geral, na reação de um triglicerídeo com álcool.

R: geralmente metila ($-CH_3$) ou etila ($-CH_2CH_3$)
R_1, R_2, R_3: radicais provenientes dos ácidos graxos que constituíam os triglicerídeos do óleo ou gordura.

Esquema 2.4.3.3-E1: Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo em ésteres alquílicos através de alcoólise na presença de meios catalíticos.

Esta reação é melhor e mais rapidamente realizada, quando em presença de substâncias catalisadoras, as quais podem ser tanto uma substância de caráter ácido, básico ou enzimático.

Diversos trabalhos estão descritos na literatura e vêm sendo realizados no sentido de determinar as melhores condições de obtenção, produção e desenvolvimento do biodiesel.

A reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais em ésteres alquílicos iniciou-se com os trabalhos de Charles G. Chavanne (1937) quando realizou experimentos de catálise ácida (com HCl e H_2SO_4) utilizando óleo de palma e álcool etílico. As proporções dos reagentes descritas neste trabalho foram 1000 partes de **óleo de palma** (com 6% em acidez livre), 1000 partes de etanol (99,6%) e 20 partes de ácido. Os experimentos foram realizados em autoclave à temperatura de 100 °C por um período e 5 a 6h. [89]

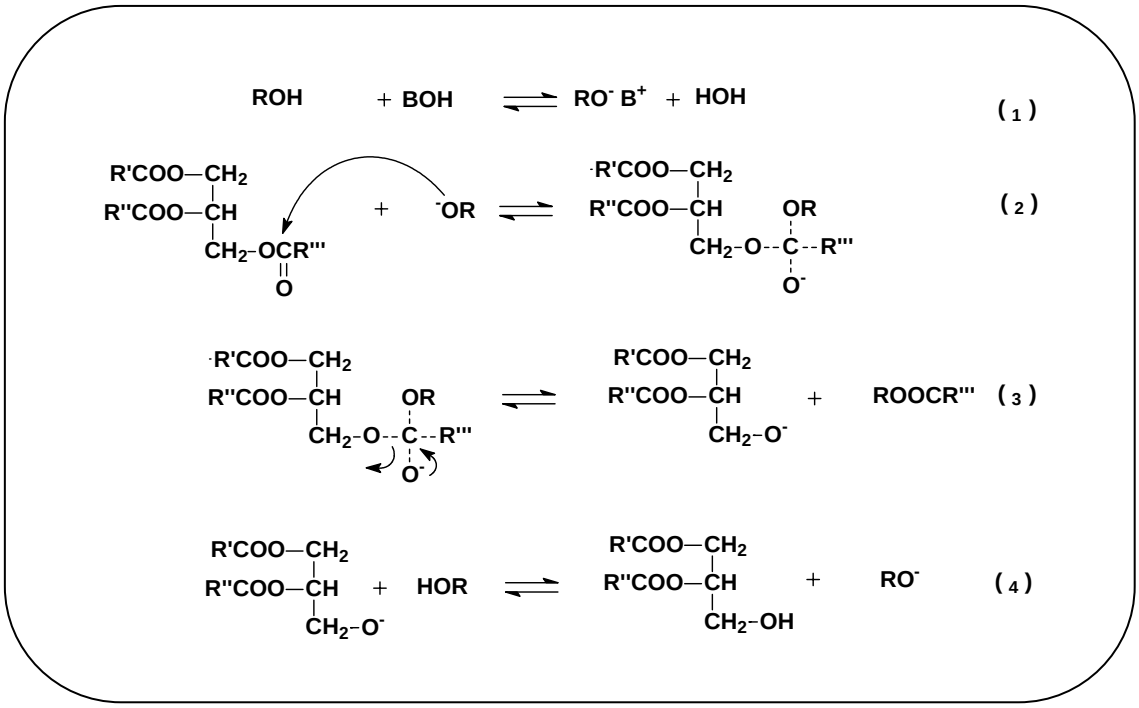
G.Gelbard e colaboradores (1995) desenvolveram métodos de determinação do teor percentual de ésteres metílicos em misturas com **óleo de colza**, através da comparação dos sinais, obtidos em espectro de ^{1}HRMN, com o resultado quantitativo das respectivas misturas. Os teores foram determinados por correlações da integração da área do sinal (um singleto em 3,7 ppm) obtido para o grupamento metoxi do éster de metila e da integração das áreas dos sinais (em 3,7ppm) do grupamento α-carbonilmetileno presente nas cadeias de carbono dos triglicerídeos de origem. Os teores foram obtidos pela relação $Y\% = 100.(2A_1/3A_2)$, sendo A_1 = áreas do metoxi e A_2 = áreas do metileno. [90]

Diferentes comparações para o tratamento e refino de biodiesel (transesterificação básica com **óleo de colza** e metanol) utilizando-se processos de neutralização, filtração, centrifugação, lavagem e outros métodos foram avaliados por F. Karaosmanoglu et.al.(1996). [91]

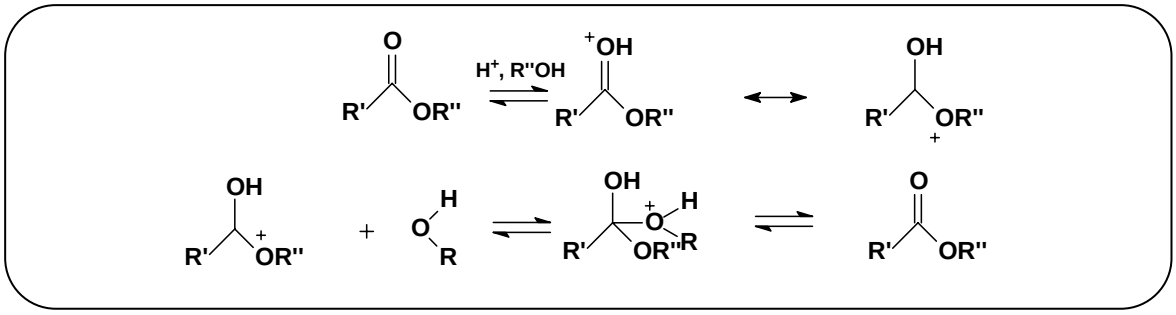
M. Mittelbach e colaboradores (1996) descreveram especificações e controle de qualidade de biodiesel obtido de óleos vegetais. [92]

A. Tomasevic e S.Siler-Marinkovic (1998) apresentam resultados da transesterificação de **óleos de girassol** (por catálise ácida (H_2SO_4) em metanol) com utilização direta de sementes de girassol, um processo denominado ***in situ***.[93]

Em 1998 U. Schuchard e colaboradores descreveram uma revisão da transesterificação de óleos vegetais destacando os mecanismos da transesterificação por catálise ácida (**Esquema 2.4.3.3-E2**) e a transesterificação por catálise básica (**Esquema 2.4.3.3-E3**). [94]



Esquema 2.4.3.3-E2:Transesterificação por catálise básica.



Esquema 2.4.3.3-E3. Esterificação por catálise ácida.

Resultados de transesterificação por catálise enzimática de **óleo de soja** em metanol foram descritos por M. Kaieda e colaboradores (1999). Neste trabalho são descritos importantes métodos de monitoramento de produtos e subprodutos de reações de transesterificação utilizando cromatografia de camada delgada. [95]

Fangrui Ma e M. A. Hanna (1999) descrevem uma revisão sobre a produção de biodiesel dando ênfase às diferenças nos processos catalíticos, composição de óleos vegetais e outros procedimentos. [96]

A produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através de transesterificação de óleo de soja usado em frituras foi divulgada por Neto e colaboradores (1999). [97]

M. Holcapek e colaboradores (1999) descreveram importantes resultados de monitoramento de biodiesel de **óleo de colza** por cromatografia liquida de alta eficiência e espectroscopia de massa. [98]

Gerhard Knothe analisou (em 1999) a qualidade de biodiesel de **óleo de soja** utilizando espectroscopia de infravermelho e (em 2006) descreveu uma revisão sobre a análise de biodiesel, seus padrões e outros métodos. [99]

A cinética e o mecanismo da metanólise de **óleo de colza** para a produção de biodiesel foi descrita por K. Komers e colaboradores (2002). [100]

Conforme estudos de Peter et.al (2002) sais metálicos (Cu, Zn, Cd, Ni, La, Co, Ca, e outros elementos) de aminoácidos são catalisadores eficientes de alcoólises de triglicerídeos de **óleos de palma**. [101]

Resultados de testes de emissão de gases CO_x e NO_x, bem como as comparações das características físico-químicas do biodiesel (produzido a partir de **óleo de girassol**, metanol e KOH) com as especificações européias foram descritas por G. Antolín e colaboradores (2002). [102]

Testes de utilização de biodiesel e suas misturas com diesel são descritas por M. I. Al-Widyan e colaboradores (2002). [103]

Importantes padrões de especificações para garantir um biodiesel de elevada qualidade são requeridos pelas normas Européias segundo descrições de H. Prankl-2002. [104]

Avaliações sobre a dependência dos valores de viscosidade com variações de temperatura foram analisadas para o biodiesel de **óleos de colza** e biodiesel de **óleos residuais**. (Kerschbaum e Rinke-2003). [105]

A influência da transferência de massa na separação de fases na produção de biodiesel de **óleo de colza** é analisada para a transesterificação em catálise ácida e catálise básica. (Lijka e Ondruschka-2004). [106]

Estudos sobre esterificação (catálise ácida com **óleo de colza refinado** e metanol) demonstraram que a proporção reacional depende da quantidade de catalisador e do conteúdo de ácido oléico na amostra. (Sendzikiene et.al-2004). [107]

Reações de transesterificação e esterificação de **óleos vegetais e gorduras animais** foram analisadas em catálise homogênea e catálise heterogênea. (Lotero e colaboradores-2005). [108]

Marchetti et al. (2005) descreveram uma revisão sobre diferentes métodos para a produção de biodiesel ressaltando os principais métodos catalíticos (ácido, básico e enzimático), bem como suas vantagens e desvantagens. [109]

A taxa de conversão em ésteres etílicos (biodiesel de **soja**), a caracterização físico-química e o consumo deste biodiesel em gerador de energia foram avaliados em trabalho descrito por Ferrari et al.(2005). [110]

Outra revisão, a qual destaca os aspectos técnicos para as o desenvolvimento de reações de transesterificação, incluindo comentários sobre os principais meios de análise instrumental (CG, CLAE, ^{1}HRMN, e outras) de monitoramento das reações foram descritas por Meher e colaboradores (2006). [111]

Outros trabalhos sobre o biodiesel incluindo estudo de processos como peroxidação [112], caracterização termoanalítica [113], comparações catalíticas com biodiesel de **mamona** [114], efeito de antioxidantes [115] e estabilidade oxidativa [116], bem como livros [117] contendo informações, comparações e descrições sobre tecnologias para a produção de biodiesel e a atual importância de se estabelecer uma ampla utilização deste biocombustível para a preservação do meio ambiente e a inclusão social são encontrados na literatura, entretanto não temos estudos mais específicos com os óleos de macaúba no contexto de reações para obtenção de biodiesel.

2.5 O BIODIESEL NO BRASIL

No Brasil os primeiros ensaios para a produção de biodiesel ocorreram com o depósito da patente (PI 8007957) no estado do Ceará (Parente -1980). [118]

Entre outros fatos decorrentes destacam-se:

- em 2003 foi realizado, na cidade de Ribeirão Preto-SP, o Primeiro Congresso Internacional de Biodiesel realizado por pesquisadores da Biodieselbrasil (encubada da SUPERA no campus da Universidade de São Paulo). Este evento proporcionou o surgimento de repercussões e grandes perspectivas para o desenvolvimento de biodiesel no Brasil e no mundo. [119]

- em 2003 o decreto do governo federal que instituiu a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG) encarregados da implantação das ações para produção e utilização do biodiesel no país. [120]
- em 2004 são publicadas as resoluções 41 e 42 da ANP, instituindo a obrigatoriedade de autorização, deste órgão, para a produção de biodiesel, estabelecendo a especificação para a comercialização de biodiesel podendo, o mesmo, ser adicionado ao óleo diesel, na proporção 2% em volume. [121,122]
-em 2004 ocorre o lançamento do programa de produção e uso do biodiesel pelo Governo Federal.[123]
-em 2005 é publicada no Diário Oficial da União a lei 11.097 que autoriza a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Neste mesmo ano, a Instrução Normativa SRF nº 516 dispõe sobre o Registro Especial a que estão sujeitos os produtores e os importadores de biodiesel; e a Instrução Normativa da SRF nº 526 dispõe sobre a opção pelos regimes de incidência da Contribuição para o PIS/PASEP e sobre a Cofins, de que tratam o art. 52 da Lei nº 10.833, de29 de dezembro de 2003, e o art. 4º da Medida Provisória nº 227, de 6 de dezembro de 2004. Ainda em 2005 é inaugurada a primeira usina e posto revendedor de Biodiesel no Brasil, na cidade de Belo Horizonte/MG. [124]

2.5.1 O PROJETO BIODIESELBRASIL: DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

O projeto BiodieselBrasil surgiu da oportunidade e também da necessidade identificada de atuar no desenvolvimento de novos processos químicos eficientes para a produção de biodiesel etílico e também como divulgador do processo de produção do biodiesel. Embora a tecnologia do processo de obtenção dos ésteres metílicos (biodiesel produzido com metanol) era completamente dominada na Europa, nos Estados Unidos e inclusive no Brasil, a opção pela produção de Biodiesel Etílico (biodiesel produzido com etanol, o álcool da cana) é considerada como estratégica e de alta prioridade para o país por diversas razões que vão desde implicações ambientais, econômicas e políticas até implicações sociais (geração maior de fontes de trabalho). Esta “contribuição brasileira” envolve a utilização de um combustível verdadeiramente 100% verde ou 100% renovável.

Os ensaios experimentais, envolvidos com o desenvolvimento, produção e análises físico-químicas do biodiesel, do projeto Biodieselbrasil são realizados no laboratório do Departamento de Química da Universidade de São Paulo (Campus de Ribeirão Preto). No nosso laboratório são desenvolvidas as pesquisas que estruturam o Projeto BiodieselBrasil que conta com o apoio de pesquisadores, alunos de pós-graduação e de iniciação

científica em prol do desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas a biocombustíveis e em busca de novas energias renováveis.

Nas dependências do laboratório são realizadas pesquisas desde as matérias - primas, álcool etílico e óleos vegetais extraídos de diversas oleaginosas encontradas em todo o território nacional, até os produtos finais, como o próprio biodiesel e a glicerina.

Há também a preocupação com a qualidade do produto final, portanto são realizadas purificações, bem como ensaios analíticos com a finalidade de colocar o biodiesel brasileiro dentro das especificações nacionais e internacionais exigidas. O Projeto BiodieselBrasil é coordenado pelo professor **Dr. Miguel Dabdoub.** As atividades de pesquisa realizadas englobam a produção e o desenvolvimento de biodiesel de diferentes oleaginosas (soja, mamona, algodão, milho, macaúba, ouricuri, canola, amendoim, pinhão manso, pequi e outras; incluindo-se gordura animais e óleos residuais. Os testes veiculares utilizando biodiesel produzido por este grupo de pesquisa são realizados em veículos de passeio, caminhões, tratores e máquinas agrícolas. O **ANEXO III-2** apresenta alguns referenciais do laboratório e suas atividades de pesquisa com biodiesel.

CAPÍTULO 3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para iniciar as atividades de pesquisa, com a palmeira macaúba (*Acrocomia-aculeata)* priorizamos a escolha de uma área de vegetação dentro do campus da USP em Ribeirão Preto, contendo palmeiras nativas, na qual estas pudessem ser analisadas e seus frutos utilizados para o desenvolvimento do trabalho de pesquisa. O **Anexo III1** apresenta, em destaque, a localização (Campus da FFCLRP-USP) da área escolhida, bem como as palmeiras de macaúba das quais foram obtidos os frutos utilizados no presente trabalho.

Como plano de pesquisa direcionou-se, inicialmente, o monitoramento da produção dos frutos, por um período de 12 meses, com verificação periódica (a cada 30 dias), colheita e encaminhamento destes, ao laboratório, para a determinação dos seus conteúdos em óleos.

No laboratório, após receberem o devido tratamento, os frutos foram submetidos à extração dos óleos.

Embora o fruto de macaúba seja praticamente todo aproveitável, a prioridade de nossa pesquisa concentrou-se nos óleos contidos em duas partes do fruto: o mesocarpo (polpa) e a amêndoa ("fortemente" protegida pela estrutura do lenho). Verificou-se um pequeno teor de óleo no epicarpo, entretanto o mesmo não foi utilizado nas reações para obtenção de ésteres etílicos e metílicos.

Uma parte das massas obtidas dos mesocarpos e das amêndoas foi submetida às reações de transesterificação "*in situ*" (método baseado em experimentos de catálise ácida- TOMASEVIC-1998 e mais recentemente em experimentos de catálise básica- DALAI-2006) [93,125]. Outra parte foi submetida à extração dos óleos.

Os conteúdos em óleos obtidos das massas dos mesocarpos e das amêndoas foram quantificados e suas características físico-químicas foram analisados (ponto de fusão, densidade relativa, índice de iodo, índice de peróxido, índice de acidez, teor de água e viscosidade cinemática). Após a verificação das características físico-químicas as amostras de óleos foram submetidas às reações para obtenção de ésteres metílicos e ésteres etílicos. Os ésteres obtidos (através de reações com óleos ou reações provenientes de processos "*in situ*") foram retirados e submetidos a análises de suas características físico-químicas (densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de iodo, ponto de fulgor, teor de água, índice de acidez índice de peróxido, ponto de névoa, teor em ésteres e solventes (etanol e metanol) residuais. As amostras dos ésteres refinados foram avaliadas por comparações de suas características físico-químicas com os valores das

correspondentes características especificadas por normas nacionais (ANP) e internacionais (ASTM D6751, prEN 14214) estabelecidas para a utilização destes produtos como combustíveis.

A seqüência dos procedimentos gerais, ou seja, o plano geral das atividades de pesquisa realizados no trabalho, desde a colheita dos frutos até as análises e comparações verificadas para o biodiesel final (ésteres metílicos e ésteres etílicos) obtido por reações com óleos destes frutos, está descrita na **Figura 3-F1**.

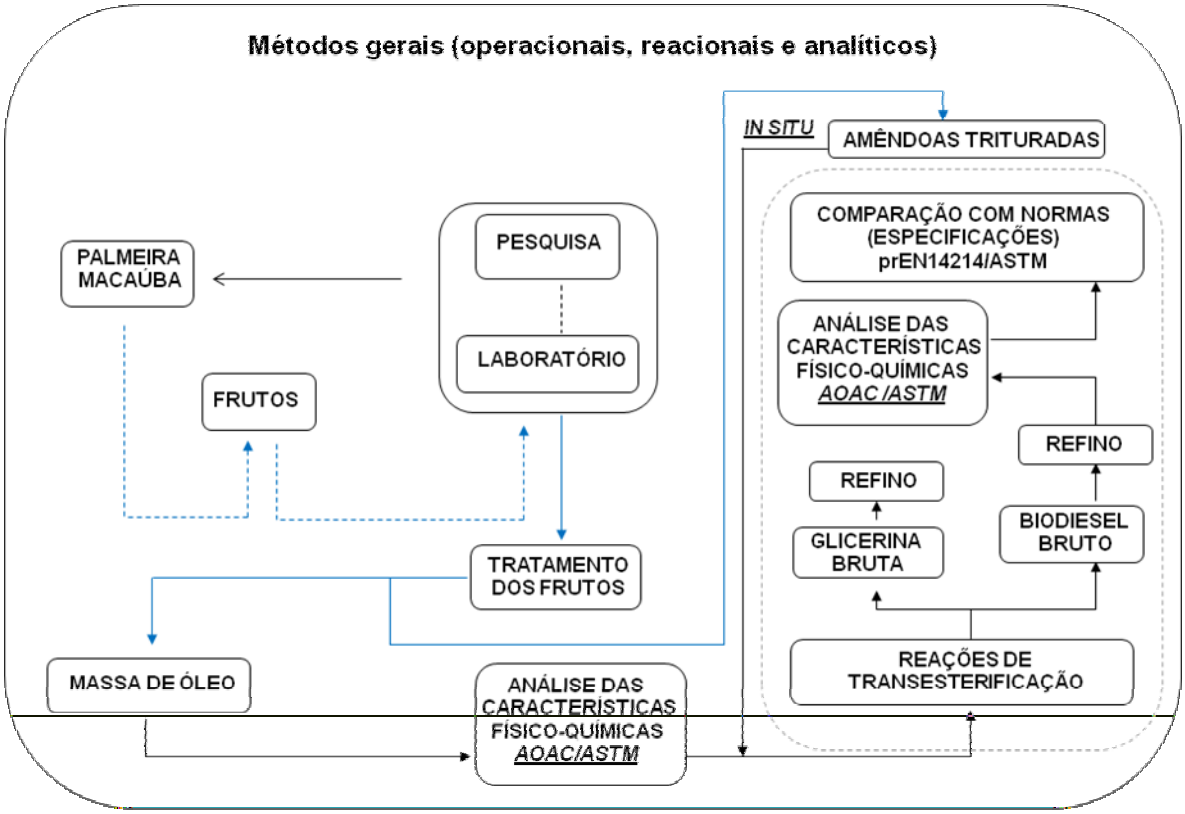


Figura 3-F1: Plano geral das atividades de pesquisa com os frutos da palmeira macaúba.

3.1 DETERMINAÇÕES QUALITATIVAS E QUANTITATIVAS REFERENTES AO FRUTO DE MACAÚBA

Os trabalhos de colheita, tratamento e processamento dos frutos da palmeira macaúba, forneceram informações importantes a respeito de aspectos pré-qualitativos e pré-quantitativos do óleo extraído das massas dos mesocarpos e das amêndoas. As palmeiras de macaúba escolhidas para a pesquisa foram codificadas e os frutos foram colhidos manualmente, ainda em solo nativo, após sofrerem amadurecimento e queda natural.

No laboratório de pesquisa os frutos foram limpos (higienizados), selecionados em lotes de massas (separados de acordo com intervalos de valores verificados e distribuídos entre 15g (mínimo) e 60g (máximo)).

Para minimizar a ocorrência de possíveis hidrólises e degradações nos triglicerídeos presentes nos óleos, devido à presença de água e enzimas, os frutos e suas partes foram aquecidos a 120°C (1 ou 2 vezes) em estufa até a desidratação (verificação de massa desidratada constante).

Inicialmente levou-se ao aquecimento lotes de frutos inteiros e lotes de frutos desprovidos do epicarpo. Observou-se, no primeiro caso, um maior escurecimento na coloração dos mesocarpos, dando-se opção para o segundo tratamento, uma vez que, o aquecimento do fruto fechado poderia superaquecer o sistema e provocar possíveis decomposições em seu conteúdo oleoso (triglicerídeos).

A separação das partes do fruto (epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa) foi realizada manualmente. Verificou-se que a desidratação dos frutos facilita o trabalho de retirada do epicarpo e principalmente o recorte e retirada do mesocarpo. O lenho foi rompido (individualmente, através de prensa mecânica) e a amêndoa cuidadosamente retirada de forma a evitar possíveis contatos com os óleos do mesocarpo residual (aderido ao lenho). A extração dos conteúdos em óleos contidos nas massas dos mesocarpos e das amêndoas foi realizada a quente (60-70)°C, com solvente (hexano), em sistema de refluxo e Extrator de Soxhlet. As medidas de massas dos sistemas, entre as etapas de desidratação e extração dos óleos, forneceram informações quantitativas importantes a respeito do teor de água e do conteúdo em óleos presentes no fruto de macaúba.

As etapas de filtração das massas de óleos foram realizadas com a presença de secante (sílica gel) para reter teores de água ainda persistentes nas amostras.

Os procedimentos realizados com os frutos de macaúba, até a obtenção do balanço das massas de óleos, estão descritos na **Figura 3.1-F1**.

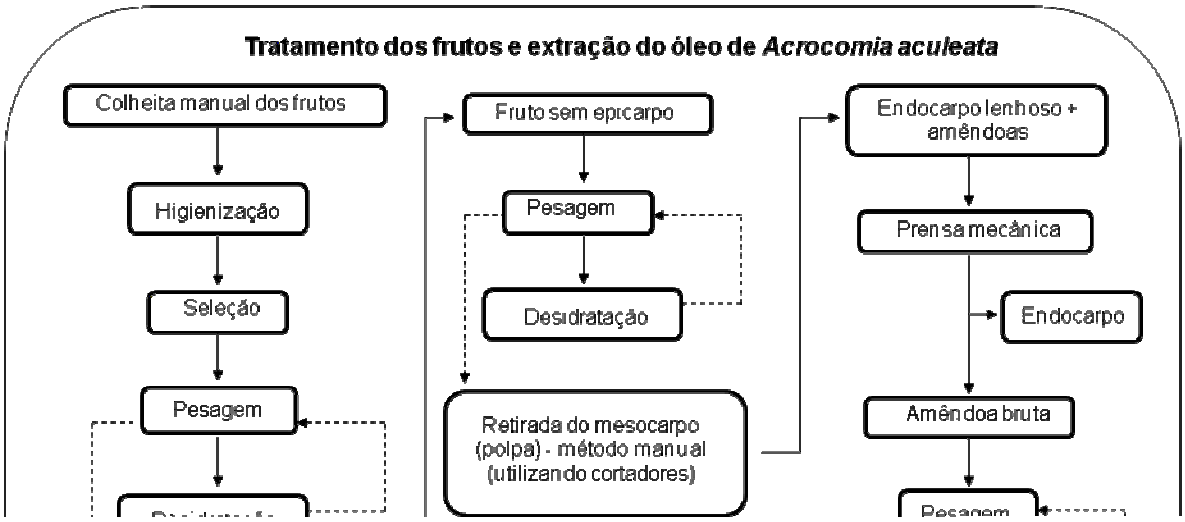


Tabela 3.1.1-T1 apresenta os valores numéricos resultantes do total de frutos colhidos por período de monitoramento de 12 meses, bem como a identificação (códigos atribuídos aleatoriamente) de suas respectivas palmeiras (**ver ANEXO IV**).

Tabela 3.1.1-T1: Relação da quantidade de frutos de Acrocomia aculeata (macaúba) coletados x palmeira x período.

Número Palmeira	jun	Jul	Ago	set	out	nov	Dez	jan	fev	Mar	abr	mai	Total frutos	Total Cachos
A	-	-	4	8	18	21	14	32	16	22	3	9	147	1
B	-	-	2	4	20	28	25	52	2	4	-	-	137	1
C	-	-	2	16	54	120	256	248	173	20	32	4	925	4
D	2	12	10	2	93	73	224	221	132	104	54	-	927	4
E	-	-	-	20	8	125	102	218	20	42	-	-	535	3
F	-	-	-	2	48	25	126	249	331	128	78	49	1036	5
G	-	3	-	-	25	16	220	116	126	10	-	-	516	5
H	-	-	2	7	10	121	236	234	61	10	4	-	685	4
I	1	3	2	1	12	75	198	249	222	72	5	3	843	5
J	-	2	3	1	18	52	112	80	27	10	10	-	315	3

3.1.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA DO FRUTO

As atividades de seleção e medidas de massas dos frutos de macaúba demonstraram uma variação de massa compreendida entre os valores de 15g (mínimo) e 60g (máximo). A **Tabela 3.1.2-T1** apresenta os resultados dos intervalos de medidas de massas das amêndoas, o número total de amêndoas coletadas para este experimento, bem como o somatório total das massas.

Tabela 3.1.2-T1: Correlação do intervalo de massa dos frutos e quantidade dos respectivos frutos

Intervalo de massa Unidade de fruto (g)	Número de frutos	Massa total do fruto in natura
15-25	9	151,9
26-30	7	192,6
31-35	13	431,9
36-40	100	3.821,54
41-45	102	4.332,12
46-50	58	2.694,72
51-55	18	924,35
56-60	4	224,94

A massa média de uma unidade de fruto foi determinada por média aritmética dos valores encontrados para os intervalos 31-35, 36-40, 41-45, 46-50 e 51-55, sendo

desconsiderados os intervalos 15-25, 26-30 e 56-60 por apresentarem resultados pouco tanto significativos para a média. Conforme os dados, a massa média unitária verificada para o fruto de macaúba nas atividades do presente trabalho foi de 41,94g.

3.1.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE NO FRUTO

Considerou-se, como umidade do fruto *in natura*, a massa total evaporada do fruto em estufa a 120ºC, independentemente desta massa, conter apenas teores em água ou também outros compostos de natureza volátil na referida temperatura. Para a determinação dos teores de umidade utilizou-se lotes de massas de epicarpo e lotes de massas de fruto sem o epicarpo, sendo as mesmas correlacionadas às suas respectivas massas com umidade e massas sem umidade.

Os frutos utilizados para a determinação da umidade natural foram escolhidos de forma aleatória, porém dentro dos intervalos dos lotes de frutos in natura analisados (massa total de 7.443,14g).

Conforme os resultados, os frutos analisados apresentaram 18,68% de massa (média) úmida evaporada distribuindo-se em torno de 6,78% no epicarpo e 11,90% no restante do fruto. Os resultados para a determinação da umidade média dos frutos e de suas partes estão descritos na **Tabela 3.1.3-T1.**

Tabela 3.1.3-T1 Correlação das massas úmidas determinadas nas partes do fruto de macaúba

Palmeira de origem	Massa total do fruto úmido (g)	Massa total do epicarpo úmido (g)	Massa total do epicarpo desidratado (g)	Massa total dos frutos úmidos sem epicarpo (g)	Massa total dos frutos desidratados sem epicarpo (g)
C	918,16	251,81	148,24	666,35	579,26
D	930,11	245,25	155,74	684,86	576,77
E	815,43	226,23	190,83	625,8	589,20
F	938,18	253,57	194,37	684,61	599,31
G	1003,49	248,33	159,90	755,16	587,21
H	975,04	250,21	196,33	724,83	553,96
I	963,0	204,22	189,60	758,78	625,43
J	899,73	224,81	164,6	674,98	578,12
Total	7443,14	1904,4	1399,61	5575,37	4689,26
Percentuais	(100%) do fruto	(25,58%) do fruto	(6,78%) 504,79 de massa evaporada	(74,90%) do fruto	(11,90%) 886,11 de massa evaporada
Total de massa da evaporada (g)					1.390,9 (18,68%)

3.1.4 CORRELAÇÃO DA COLORAÇÃO EXTERNA DO EPICARPO E O ÍNDICE DE ACIDEZ (i.a.)

Mediante os trabalhos de pré-avaliação dos frutos, bem como das características físicas da cor e estado físico de degradação natural do epicarpo ou casca externa, correlacionou-se as colorações externas do epicarpo (casca) ao índice de acidez do respectivo óleo extraído do mesocarpo. Foram observados intervalos de valores de **i.a. =** (5-13) mg_{KOH}/g_{oleo} para óleos de frutos com epicarpo de coloração **verde**; valores de **i.a. =** (3-17) mg_{KOH}/g_{oleo} para óleos de frutos com epicarpo de coloração **amarelo**; valores de **i.a. =** (20- 77) mg_{KOH}/g_{oleo} para óleos de frutos com epicarpo de coloração **marrom** e ausência de óleos no mesocarpo de frutos com coloração bege e preto (**Tabela 3.1.4-T1**).

Tabela 3.1.4-T1: Correlação da coloração externa do epicarpo (casca) do fruto de Acrocomia x índice de acidez do óleo do mesocarpo.

Coloração	Intervalo de índice de acidez (mg_{KOH}/g_{oleo})
Verde	[5,12; 13,3]
Amarelo	[3,2; 17,5]
Marrom	[20,4; 77,5]
Bege	/
Preto	/

Estes resultados foram obtidos por determinações após os processos de extração dos óleos, ou seja, embora possam indicar dados relativos do estado aproximado da degradação dos óleos nesta etapa, devem ser realizados estudos que verifiquem a função de proteção do epicarpo (casca) sobre o óleo do mesocarpo.

3.1.5 DETERMINAÇÕES DO RENDIMENTO EM MASSA DE ÓLEO

Os resultados correspondentes aos rendimentos em massa de óleos, extraídas do epicarpo, do mesocarpo e das amêndoas dos frutos de macaúba, foram significativos para que esta oleaginosa seja considerada como uma importante fonte de matéria prima oleosa. Após a extração observaram-se diferentes colorações dos óleos extraídos do epicarpo, mesocarpo e amêndoas. Estas colorações, representando aspectos qualitativos, foram correlacionadas ao estado de degradação das amostras, neste caso avaliados pelos valores do índice de acidez em $mg_{KOH}/ g_{óleo}$. Amostras de óleos, extraídos do epicarpo e do mesocarpo, apresentaram-se com colorações tendendo a variações do **amarelo ao**

marrom e valores de índice de acidez entre 10 e 90 $mg_{KOH}/g_{óleo}$. Amostras de óleos, extraídos das amêndoas, apresentaram variações da cor amarelo e valores de índice de acidez entre 0,5 a 8 $mg_{KOH}/g_{óleo}$. Com relação aos óleos das amêndoas pode-se concluir que o endocarpo ou lenho que envolve a amêndoa cumpre bem a função de proteger as amêndoas contra possíveis ações de degradação do ambiente natural.

As correlações das colorações verificadas nos óleos extraídos, bem como seus respectivos valores de índice de acidez estão apresentadas na **Figura 3.1.5-F1**.

1 2 3 4 5 6 7

10- 90 $mg_{KOH}/g_{óleo}$ | **0,5 – 8 $mg_{KOH}/g_{óleo}$**

1, 2, 3, 4 e **5** : amostras de óleos extraídos do mesocarpo

6 e **7**: amostras de óleos extraídos das amêndoas

Figura 3.1.5-F1: Amostras de óleos extraídos do epicarpo, mesocarpo e amêndoas dos frutos de macaúba, destacando-se a diferença de suas colorações e o intervalo de índice de acidez em $mg_{KOH}/g_{óleo}$.

As extrações, dos óleos do epicarpo e do mesocarpo, foram realizadas por extração por solvente em sistema de refluxo adaptado em Extrator de Soxhlet. Para a extração dos óleos das amêndoas houve a necessidade de pré-esmagamento e trituração antes do contato com o solvente (hexano). Os valores considerados das massas (após desidratação) do epicarpo, mesocarpo e amêndoas submetidas ao processo de extração bem como as respectivas massas de óleos extraídas estão descritas na **Tabela 3.1.5-T1**.

Tabela 3.1.5-T1: Correlação dos valores de massas de óleo extraído de partes do fruto da macaúba

Parte do fruto	Massa total seca (g)	Massa de óleo extraída (g)	Massa de resíduo sólido (g)	Percentual em óleo (%)
Epicarpo	7.207,79	325,12	6.882,67	4,51
Mesocarpo	10.790,5	4.963,63	5.826,87	46,10
Amêndoa	2.214,99	1143,52	1.071,47	51,62

Os valores das massas totais (consideradas para o cálculo geral do conteúdo oleoso) de óleos extraídos foram obtidos a partir de várias amostras de frutos totalizando 790 frutos (30.259g *in natura*) com massa total seca de 24.812 g. De acordo com os resultados experimentais, embora os frutos (*in natura*) colhidos apresentem um teor médio, em umidade, correspondente a 18% em massa (verificado após secagem em estufa), os mesmos contiveram um percentual significativo em massa oleosa.

A **Tabela 3.1.5-T2** apresenta os resultados e percentuais (médias) da extração, por solvente, dos óleos do epicarpo (casca), do mesocarpo (polpa) e do óleo das amêndoas de macaúba comparados com a massa total seca dos frutos.

Tabela 3.1.5-T2: Resultados das massas e percentuais (médias) na extração de óleo de macaúba.

Massa total do fruto *in natura* (g)	Massa total (g) do epicarpo seco	Massa total (g) mesocarpo seco	Massa total (g) das amêndoas secas
30.259 **100%**	5.619 **18,57%** do fruto *in natura* **22,6%** do fruto total seco	8.415 **27,81%** do fruto *in natura* **33,9%** do fruto total seco	1.724 **5,7%** do fruto *in natura* **6,9%** do fruto total seco
Massa total fruto seco (g)	**Massa total em óleo extraída do epicarpo seco**	**Massa total em óleo extraída do mesocarpo seco**	**Massa total em óleos extraída das amêndoas secas**
24.812 **82%** do fruto *in natura*	242g **0,8%** do fruto *in natura* **0,97%** do fruto total seco **4,3%** do epicarpo seco	3.870g **12,79%** do fruto *in natura* **15,6%** do fruto total seco **46%** do mesocarpo seco	889g **2,94%** do fruto *in natura* **3,6%** do fruto total seco **51,%** da amêndoa seca

Para exemplificar uma proposta de produção (obtenção de óleo/ha), em plantação de palmeiras macaúba - *Acrocomia aculeata*, pode-se propor o seguinte cálculo: um hectare (10.000 m^2) de macaúba plantada em espaço de 20 m^2 por unidade de palmeira, totalizariam 500 palmeiras por hectare; uma palmeira produz em média 4,2 cachos; um cacho contém em média 460 frutos; a massa média de um fruto foi determinada em 41,94g, portanto a produção em massa de frutos seria 500 x 4,2 x 460 x 41,94; o que resultaria em 40.514,04 kg de massa-fruto *in natura*; sendo de 2,94% em massa de óleo de amêndoa extraído, teríamos 2,94% x 40.514,04 kg = 1.191,11 kg de óleo = 1.323,45 litros (conforme a densidade média do óleo de amêndoa = 0,92), ou analogamente; 5.181,87 litros de óleo de mesocarpo, por hectare. Estes valores totalizam aproximadamente 6.500 Kg/ha, sugerindo que em cultivos monitorados, poder-se-iam, com as reduções das degradações dos TG, obterem-se óleos com baixos teores de acidez, viabilizando a disponibilidade destes óleos com elevada qualidade comercial.

Portanto pode ser de grande interesse econômico, investir em plantações de macaúba – *Acrocomia aculeata*.

3.2 DETERMINAÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE MACAÚBA

As determinações das características físico-químicas de um óleo vegetal para a produção de biodiesel representam importantes considerações para a escolha dos métodos catalíticos a serem utilizados nos processos reacionais. Dentre as características físico-químicas destacam-se os **teores em acidez (ácidos graxos livres) e água**, uma vez que estes estão intimamente correlacionados com a formação de fases emulsificadas (formações de sabão por reações químicas paralelas) em reações de obtenção de biodiesel por catálise alcalina.

Para a avaliação das características físico-químicas dos óleos de macaúba utilizaram-se os procedimentos e métodos analíticos (conforme metodologia descrita) baseadas nos procedimentos experimentais estabelecidos pela *Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT*, pela *Association of Official Analytical Chemists – AOAC* e pela American Society for Testing and Materials – *ASTM*. As características físico-químicas determinadas para os óleos de macaúba neste trabalho e os respectivos números de seus métodos estão descritos na **Tabela 3.2-T1**. As determinações das características físico-químicas foram realizadas para óleos extraídos do mesocarpo e óleos extraídos das amêndoas.

Tabela 3.2-T1: Características físico-químicas determinadas para os óleos de macaúba

Característica Físico-química	Método
Densidade relativa	*AOAC* – 920.212
Índice de iodo (Wjis)	*AOAC* – 920.159
Índice de peróxidos	*AOAC* – 965.33
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	*ASTM* – D 445 03
Índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{óleo}$)	*AOAC* – 940.28
Teor de água (ppm)	NBR 11348
Ponto de fusão (°C)	*AOAC* – 920.157

3.2.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

O conhecimento dos pontos de fusão dos óleos e gorduras constitui-se em uma importante informação para dos procedimentos adequados para a produção de biodiesel, uma vez que matérias primas oleosas com elevados pontos de fusão implicariam em construções operacionais que exigiriam dispositivos (tanques de armazenamento e reatores) com aquecimento, possivelmente elevando-se os custos de produção.

As amostras de óleos extraídas dos mesocarpos e das amêndoas dos frutos de macaúba apresentaram valores para os pontos de fusão compreendidos respectivamente entre 23 a 26 °C e 20 a 22 °C. Os óleos extraídos dos mesocarpos apresentaram-se praticamente solidificados a temperatura ambiente. Os óleos extraídos das amêndoas apresentaram-se líquidos a temperatura ambiente (25 °C).

Os valores das médias de: 4 ensaios (em duplicatas) para amostras do óleo do mesocarpo e 4 ensaios (em duplicatas) para amostras do óleo das amêndoas estão descritas na **Tabela 3.2.1-T1**.

Tabela 3.2.1-T1: Intervalos de pontos de fusão dos óleos do mesocarpo e das amêndoas de macaúba.

Parte do fruto	Intervalo do ponto de fusão (°C)
Mesocarpo	23 - 26
Amêndoas	20 – 22

Em regiões de clima frio (ou com temperaturas inferiores a 25°C) haverá, possivelmente, a necessidade de aquecimento, ou adição prévia de solvente em óleos de macaúba que se destinem a produção de biodiesel.

3.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA

As densidades relativas dos óleos de macaúba foram determinadas em temperatura de 25°C/25°C (óleo/água) para os óleos extraídos das amêndoas e de 35°C/35°C (óleo/água) para os óleos extraídos do mesocarpo, uma vez que, nestas temperaturas ambos os óleos encontram-se no estado líquido. Na realização dos experimentos foram utilizadas, 4 amostras (em duplicatas) dos óleos do mesocarpo e 4 amostras (em duplicatas) dos óleos de amêndoas.

Os resultados das determinações das densidades relativas dos óleos do mesocarpo e amêndoas nas temperaturas consideradas estão descritos na **Tabela 3.2.2-T1.**

Tabela 3.2.2-T1: Densidades relativas dos óleos extraídos do mesocarpo e das amêndoas de macaúba.

Amostras	Intervalo médio de densidade relativa
Mesocarpo	0,9185-0,9253 (35°C/35°C)
Amêndoas	0,9271-0,9274 (25°C/ 25°C)

Os valores dos intervalos de densidades, determinadas conforme as condições descritas, foram de (0,9185 - 0,9253) g/cm^3 para os óleos do mesocarpo e de (0,9271-0,9274) g/cm^3 para os óleos de amêndoas.

As densidades determinadas para os óleos dos mesocarpos e das amêndoas de macaúba encontram-se próximas das densidades relativas (25°C/25°C) dos óleos de soja refinado (0,914-0,922) g/cm^3 e babaçu refinado (0,918-0,921) g/cm^3 estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

3.2.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO

Para a utilização de biodiesel (ésteres metílicos e ésteres etílicos) em veículos automotivos, a norma Européia **prEN 14214** estabelece o valor máximo para o índice de iodo igual a 120. O índice de iodo representa a massa de iodo consumido pelas insaturações presentes nas cadeias de carbonos dos lipídeos (em geral triglicerídeos) presentes dos óleos e gorduras.

Foram realizadas 3 titulações (em duplicata) para ambos os óleos. Os intervalos dos valores (média) de índice de iodo (Wijs) determinados para os óleos do mesocarpo e da amêndoa foram respectivamente de 70-85 e 32-44 dados em g/ 100g$_{óleo}$. Os resultados

das determinações dos índices de iodo para os óleos de macaúba estão descritos na **Tabela 3.2.3-T1**.

Tabela 3.2.3-T1. Valores de índice de iodo determinados para os óleos de macaúba.

Amostra	Índice de iodo ($g/100g_{óleo}$) mín. - máx.
Mesocarpo	70-85
Amêndoa	32-44

Os valores das médias do índice de iodo dos óleos extraídos das amêndoas de macaúba apresentaram-se significativamente menores do que os óleos extraídos dos mesocarpos. Estes resultados confirmam a elevada composição em triglicerídeos de cadeias saturadas provenientes dos ácidos graxos láuricos presentes nas amêndoas de macaúba. Os valores para o índice de iodo dos óleos do mesocarpo de macaúba apresentaram-se próximos aos valores verificados para os óleos de mesocarpo (palma) de dendê [126,127]. Os valores para o índice de iodo dos óleos das amêndoas de macaúba apresentaram-se superiores aos valores verificados para os óleos de amêndoas (palmiste) de dendê [128,129].

3.2.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido representa o estado de oxidação apresentado pelos óleos e gorduras, os quais, devido à ação dos peróxidos orgânicos formados no início de possíveis processos de rancificação, sofrem degrações em produtos que podem interferir nos rendimentos para as reações para a produção de ésteres metílicos e etílicos, tais como ácidos graxos, aldeídos, mono-glicerídeos e diglicerídeos. Os índices de peróxido determinados nas amostras de óleos extraídos do mesocarpo e das amêndoas estão descritos na **Tabela 3.2.4-T1**. Os resultados descritos são as médias de 3 determinações para óleos do mesocarpo e para óleos de amêndoas.

Tabela 3.2.4-T1: Índices de peróxido determinados nas amostras de óleos extraídos do mesocarpo e das amêndoas de macaúba.

Amostra	Índice de peróxido mín-máx. (meq/kg$_{óleo}$)
Mesocarpo	16 - 18
Amêndoas	8 - 10

Para os óleos de macaúba os valores verificados para os índices de peróxidos dos óleos extraídos das amêndoas (8 -10) meq/kg$_{óleo}$ apresentaram-se menores do que os índices de peróxidos apresentados pelos óleos extraídos dos mesocarpos (16-18) meq/kg$_{óleo}$. Estes resultados verificados demonstraram-se satisfatórios para o estado atual de estabilidade oxidativa das amostras de óleos de amêndoas, uma vez que o intervalo de índice de peróxido estabelecido para óleos com qualidade de refino está compreendido em valores menores que 10 meq/kg$_{óleo}$.

3.2.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ E ÁCIDO GRAXO LIVRE

O índice de acidez corresponde a uma das características físico-químicas mais significativas para escolha do método catalítico a ser utilizado para a produção de ésteres metílicos e ésteres etílicos, uma vez que óleos de elevados valores em acidez produzem estruturas saponificadas em reações de transesterificação por catálise básica diminuindo os rendimentos reacionais e dificultando as separações espontâneas das fases (fase com biodiesel e fase com glicerina). A acidez de um óleo ou gordura, assim como os estados de rancificação representam uma características bastante variáveis que dependem do estado atual ou condição do lipídeo. Tanto a acidez quanto a rancificação de um óleo ou gordura podem ser provocados pela presença de teores de água, enzimas ou outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação.

As determinações experimentais (em duplicata) da acidez (em índice de acidez) para os óleos de macaúba foram realizados em 9 ensaios com amostras dos óleos extraídos do mesocarpo e 6 ensaios com óleos extraídos das amêndoas. Os volumes (média) em ml de solução 0,1N NaOH gastos na titulação das amostras 1 - 9 dos óleos do mesocarpo e 1 - 6 dos óleos da amêndoa foram respectivamente 10,2; 10,5; 15,5; 17,6; 18,9; 21,5; 22,6; 28,9; 30,8 e 0,6; 0,8; 1,0; 1,1; 5,1; 8,0. Os intervalos de índice de acidez em mg$_{KOH}$/g$_{óleo}$ dos óleos do mesocarpo ficaram compreendidos entre 30 - 91 e para os óleos de amêndoas entre 1,7 - 24. O percentual em ácido graxo livre foi determinado em função do ácido oléico (282 g/mol) para os óleos extraídos dos mesocarpos e em função do ácido láurico (200g/mol) para os óleos extraídos das amêndoas. A **Tabela 3.2.5-T1**

apresenta os resultados dos valores de índice de acidez e percentual de acido graxo livre em acido oléico para os óleos de mesocarpo e das amêndoas de macaúba.

Tabela 3.2.5-T1 Valores de índice de acidez determinados para os óleos do mesocarpo e amêndoas de macaúba

Amostra de óleos	Índice de acidez em $mg_{KOH}/g_{óleo}$	Percentual de ácido graxo
Mesocarpo	10 - 91	15,0 - 45,35
Amêndoa	1,7 - 24	0,5 – 9

Os óleos do mesocarpo apresentaram-se com índices de acidez superiores aos óleos da amêndoa. Pode-se dizer que o endocarpo lenhoso que envolve a amêndoa cumpre a função de proteção desta, contra processos de degradação.

Conforme os resultados, os óleos extraídos das amêndoas de macaúba apresentam valores de acidez significativamente mais favoráveis para a utilização destes óleos na obtenção de ésteres etílicos e metílicos através de reações de transesterificação por catálise básica.

3.2.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

O teor de água (conforme método de **Karl Fischer**) de para os óleos de macaúba foram determinados com a finalidade de verificar a condição do óleo para a realização das reações de obtenção de ésteres etílicos e metílicos após a extração e tratamento dos óleos do mesocarpo e dos óleos das amêndoas. Os teores de água verificados nas amostras de óleos (extraídos e tratados) do mesocarpo apresentaram valores compreendidos entre 250 e 500 ppm e as amostras de óleos (extraídos e tratados) das amêndoas apresentaram valores compreendidos entre 50 e 450 ppm. Conforme os resultados, os óleos extraídos das amêndoas apresentaram, após a extração e tratamento, um intervalo de teores de água inferiores aos valores apresentados para o mesocarpo.

3.2.7 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A viscosidade cinemática corresponde à medida da facilidade com que ocorre o escorrimento de uma substância e no caso de óleos vegetais destinados à produção de combustíveis como o biodiesel, esta característica físico-química representa um importante parâmetro para avaliar a facilidade do fluxo do combustível pelos compartimentos dos motores. Outro fator relevante constitui-se nos planejamentos dos equipamentos industriais que poderão vir a trabalhar com óleos de elevada viscosidade para a produção de biodiesel, tais como os óleos de mamona. Os valores das viscosidades determinadas para os óleos de macaúba estão descritos na **Tabela 3.2.7-T1**.

Tabela 3.2.7-T1: Valores das viscosidades dos óleos dos óleos dos mesocarpos e das amêndoas.

Óleos utilizados	Viscosidade cinemática à 40 °C (cSt)
Mesocarpo	51,46 ± (0,65%)
Amêndoa	16,68 ± (0,3%)

Os óleos extraídos das amêndoas apresentaram-se com valores de viscosidade cinemática a 40 °C menores que os óleos extraídos do mesocarpo. Os valores verificados para os óleos de amêndoas foram de 16,68 ± (0,65%) e para os óleos dos mesocarpos foram de 51,46 ± (0,3%). Estes resultados indicam que os óleos de macaúba podem perfeitamente serem transferidos em atividade operacionais através de bombas comumente utilizadas em operações com óleos de soja (viscosidade cinemática a 38°C de 35 – 39 cSt) e babaçu (viscosidade cinemática a 40°C de 34 cSt).

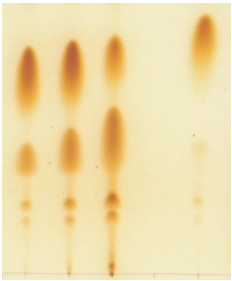
3.2.8 COMPARAÇÃO DAS CARACTERISTICAS FISICO-QUÍMICAS ENTRE OS ÓLEOS EXTRAÍDOS DO FRUTO DE MACAÚBA E OS ÓLEOS DE SOJA E MAMONA.

A **Tabela 3.2.8-T1** apresenta a comparação das características: densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de iodo, ponto fusão, índice de peróxido, teor de água e índice acidez dos óleos de macaúba e sua comparação com as respectivas características para os óleos de soja e mamona. As características para os óleos de soja e mamona consideraram-se como comparativo os valores limites estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

O índice de acidez e o teor de água representam características que indicam o estado de degradação e umidade atuais dos óleos. Para estas características utilizamos CCD (cromatografia de camada delgada) para também demonstrar a presença qualitativa da acidez nas amostras de óleos de macaúba (**Figura 3.2.8-F1**). Os resultados demonstram que as características dos óleos de macaúba em função de sua composição apresentam reduzidos valores para o índice de iodo, a densidade aproxima-se aos valores apresentados para as densidades dos óleos de soja e mamona, o índice de acidez das amêndoas apresentou um excelente resultado, uma vez que se aproximou ao do óleo de soja refinado, demonstrando-se assim a importante função do endocarpo lenhoso na proteção natural das amêndoas. A viscosidade cinemática (a 40°C) para os óleos do mesocarpo ficaram próximos a 50 cSt um pouco superiores aos do óleo de soja e os óleos de amêndoas bem inferiores.

Tabela 3.2.8-T1: Características dos óleos de macaúba comparadas às características dos óleos de mamona e soja.

Características analisadas	Características dos óleos			
	Soja refinado	Mamona	Macaúba (mesocarpo)	Macaúba (amêndoa)
Densidade relativa	0,916-0,922 (25°C)	0,964 (20°C)	0,918-0,925	0,927-0,928
Viscosidade cinemática - cSt (a 40°C)	37	234,4	51,46	16,68
Índice de iodo	120-143	91-99	70-85	32-44
Índice de acidez (mg/g)	Máx.0,6	0,254	10 - 91	1,76-24,15
Ponto de fusão (°C)			23-26	20-22
Teor de água (ppm)			250-500	50-450
Índice de peróxido	Máx.10	0,1	16-18	8-10



1 = CCD de amostra de óleos de meso

Figura 3.2.8-F1: Comparação qualitativa da acidez, dos óleos extraídos do mesocarpo e das amêndoas de macaúba, e seus respectivos índices de acidez.

3.3 OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE MACAÚBA

As reações com óleos de macaúba para a obtenção de ésteres etílicos e metílicos foram realizadas com óleos extraídos do mesocarpo e óleos extraídos das amêndoas.

As características do óleo, adotadas como referência para a escolha do caminho catalítico a ser realizado, foram: **índice de acidez e teor em água,** uma vez que, a presença destes pode provocar a formação de emulsão.

Os óleos extraídos do mesocarpo foram submetidos a reações de esterificação e transesterificação por catálise homogênea em meio ácido (HCl ou H_2SO_4) em virtude de seus elevados teores de acidez (10-90,71) $mg_{KOH}/g_{óleo}$. Os óleos extraídos das amêndoas foram submetidos à transesterificação homogênea em meio básico devido aos reduzidos valores de acidez verificados nestes óleos (1,76-24,15 $mg_{KOH}/g_{óleo}$).

3.3.1 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE BÁSICA EM MEIO HOMOGÊNEO

Para verificação das quantidades mínimas de massas de solventes e catalisadores que pudessem proporcionar bons rendimentos, na obtenção de ésteres etílicos e ésteres metílicos de macaúba, através de reações de transesterificação por catálise homogênea em meio básico, foram realizados experimentos utilizando óleos de amêndoas (obtidos por extração e tratados conforme os métodos experimentais descritos).

A **Figura 3.3.1-F1** apresenta o fluxograma das seqüências utilizadas nas reações de transesterificação conforme métodos experimentais.

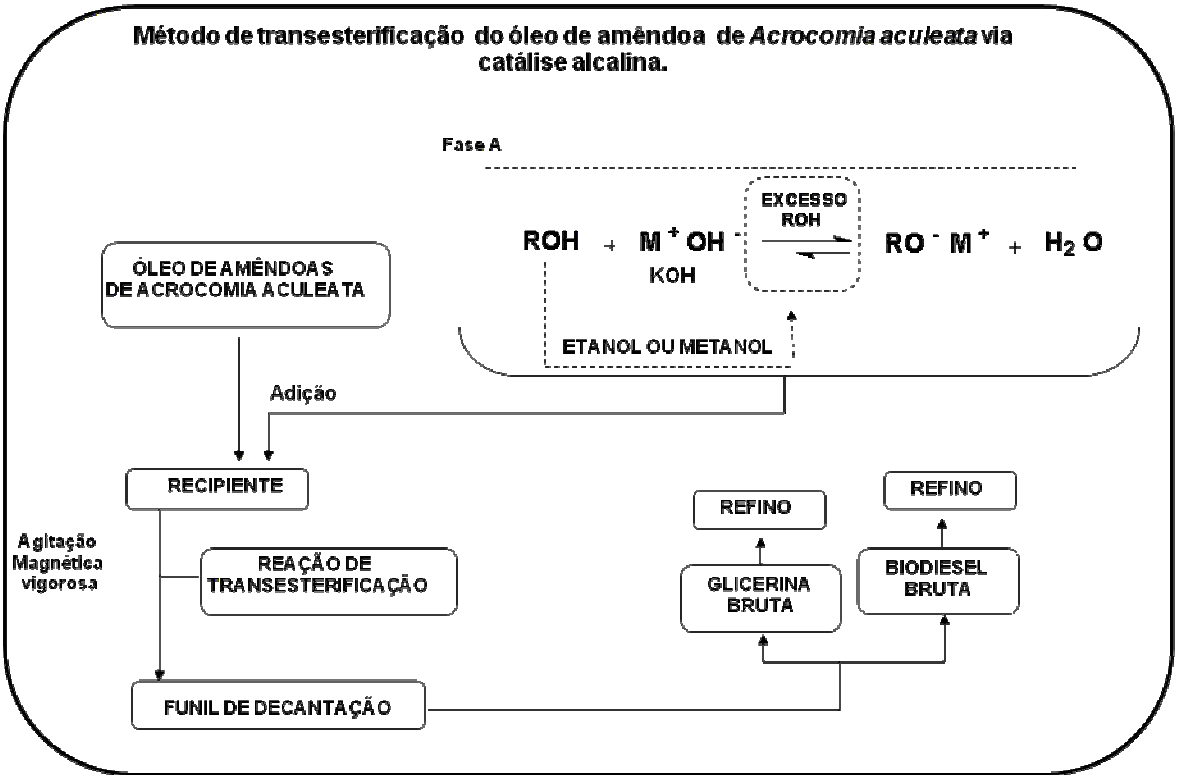


Figura 3.3.1-F1: Seqüência dos procedimentos experimentais utilizados para as reações de transesterificação por catálise básica com óleos de amêndoas de macaúba, etanol (ou metanol) e KOH.

3.3.1.1 INFLUÊNCIA DO CATALISADOR

Para verificar a influência da quantidade de catalisador nas reações de transesterificação, de óleos de amêndoas de macaúba, através de catálise homogênea em meio básico foram testados, em iguais condições experimentais (pressão ambiente e temperatura entre 35-38°C), os seguintes catalisadores**: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), etóxido de sódio (CH_3CH_2ONa), etóxido de potássio (CH_3CH_2OK), metóxido de sódio (CH_3ONa)** e **metóxido de potássio** (**CH_3OK).** Os ensaios foram inicialmente realizados com óleos de amêndoas, KOH e etanol. A partir dos resultados com KOH e etanol norteamos as quantidades de massas dos outros catalisadores (nos ensaios posteriores), bem como as quantidades de etanol e metanol. As características para os óleos de amêndoas utilizados nos ensaios estão descritos na **Tabela 3.3.1.1-T1.**

Tabela 3.3.1.1-T1: Características físico-químicas dos óleos de amêndoas utilizados nas reações de transesterificação para avaliação da influência dos catalisadores.

Óleo	Índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{óleo}$)	Teor de água (ppm)	Índice de iodo	Índice de peróxido ($mg/kg_{óleo}$)	Densidade relativa (g/ml)	Viscosidade cinemática (cSt/s)	Ponto de névoa (°C)
Óleos de amêndoas	2,8	450	25	8,8	0,927	16	23

A proporção em massa de **óleos de amêndoas: etanol (ou metanol)** utilizado nestas reações foi respectivamente de **3:1 (ou 0,7) (proporção molar óleo: etanol (ou metanol) = 1 mol: 4,7 mols (ou 4,7 mol), baseado na massa molar média (651,36g/mol) dos triglicerídeos presentes na composição dos óleos de amêndoas)**.

I) Reações utilizando hidróxido de potássio (KOH): etanol

As variações percentuais (%) em massa de KOH calculada sobre a massa do óleo foram de 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 7,5 e 10,0 %. Após um período de 15 min reacionais (conforme método experimental descrito), uma alíquota de cada amostra foi removida para, posteriormente, serem analisadas submetida à CCD.

O comportamento das reações após 1h de decantação foi fotografado e os resultados do desenvolvimento das reações foram monitorados por CCD. Devido à semelhança de colorações entre a fase contendo biodiesel e a fase contendo a glicerina, nestas reações, utilizou-se um material de densidade intermediária (**Figura 3.3.1.1-F1)** para que o leitor possa melhor verificar a interface de separação nos sistemas que sofreram desequilíbrio de fases.

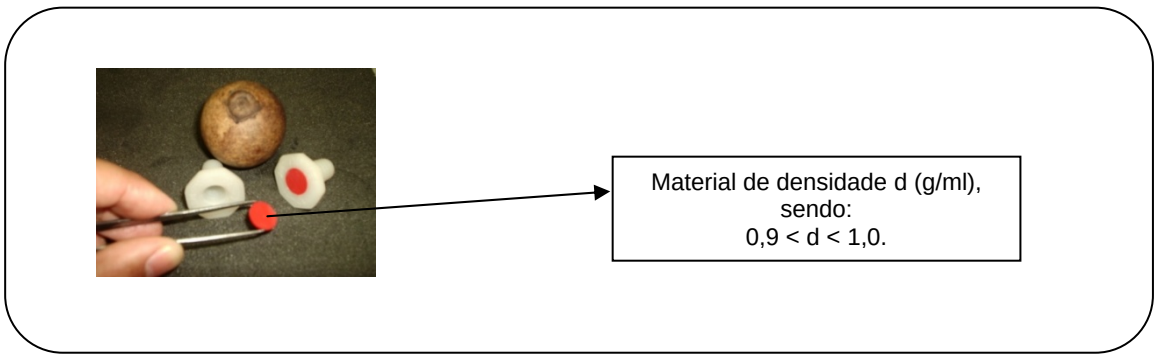
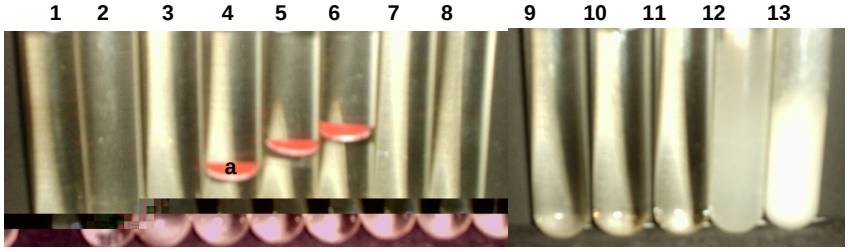


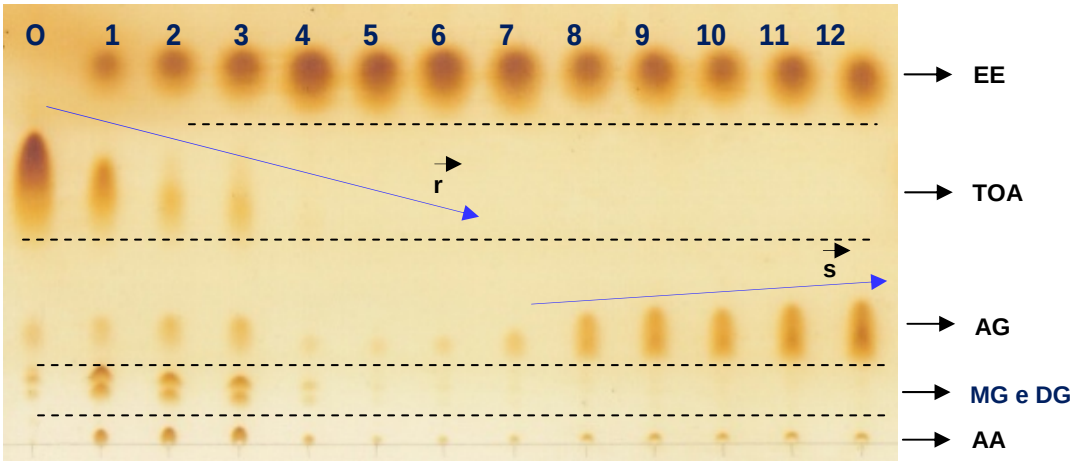
Figura 3.3.1.1-F1: Imagem fotográfica do material de densidade intermediária utilizado para visualizar a interface de separação entre a fase (superior) contendo ésteres alquílicos e fase (inferior) contendo glicerina.

Os resultados dos comportamentos reacionais, bem como as verificações dos monitoramentos descritos estão apresentados na **Figura 3.3.1.1-F2(A e B)**.



Reações de transesterificação (etanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: etanol igual a 3:1 e KOH como catalisador nos percentuais (%) de: **1**) 0,5; **2**) 0,75; **3**) 1,0; **4**) 1,5; **5**) 2,0; **6**) 2,5; **7**) 3,0; **8**) 3,5; **9**) 4,0; **10**) 4,5; **11**) 5,0; **12**) 7,5; **13**) 10,0.
a = material de densidade intermediária

Figura 3.3.1.1-F2A: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba – etanol – KOH em função da variação percentual em massa de KOH.



EE = Ésteres etílicos, TOA = Triglicerídeos de óleos de amêndoas de macaúba, AG = Ácidos graxos, MG = Monoglicerídeos, DG = Diglicerídeos, AA = Aplicação das amostras.

Figura 3.3.1.1-F2B: CCD das reações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

Figura 3.3.1.1-F2: Resultados dos comportamentos reacionais utilizando óleo de amêndoas, etanol e KOH como catalisador.

Conforme os resultados dos comportamentos nos sistemas reacionais apresentados na **Figura 3.3.1.1-F2A**, quando comparados, respectivamente, com os resultados verificados em placa cromatográfica (CCD) apresentada na **Figura 3.3.1.1-F2B** pode-se concluir que:

- **os sistemas reacionais 1, 2 e 3** não apresentaram desequilíbrio de fases (não houve separação de fases). As quantidades percentuais (0,5 – 1,0%) em massa de KOH não foram suficientes para a formação de proporções molares de etóxido (nucleófilo) que pudessem promover uma conversão (transesterificação) satisfatória dos triglicerídeos nos respectivos ésteres etílicos.
Embora possam ser verificados sinais de diminuição (ver vetor $\vec{\mathbf{r}}$) de TG, ocorrem formações de AG, MG e DG.

- **os sistemas reacionais 4, 5 e 6** apresentaram desequilíbrio de fases (separação da fase superior contendo ésteres etílicos e fase inferior contendo glicerol) com alturas das colunas líquidas respectivamente decrescentes para a fase com os ésteres etílicos e crescentes para as fases com o glicerol. Estas reações não apresentaram sinais de TG residuais nem sinais significativos de outros compostos intermediários (AG, MG e DG). A presença destes compostos, como descrito para os sistemas reacionais 1, 2 e 3; poderiam diminuir os rendimentos em ésteres etílicos e dificultar a separação de fases dos sistemas. Os percentuais de 1,5 – 2,5% em massa de KOH, bem como os sinais correspondentes aos ésteres etílicos foram considerados plenamente satisfatórios no que tange à expectativa de rendimentos reacionais. As quantidades de etóxidos (nucleófilos) formados nestas reações foram suficientes para uma conversão (transesterificação) efetiva dos TG em seus respectivos ésteres etílicos. A ausência de sinais significativos de AG nas reações 4, 5 e 6; quando comparada com os sinais nas reações 1, 2 e 3; sugere que os mesmos tenham decantado junto com a fase contendo glicerol, devido a uma maior interação molecular pelos constituintes desta fase. As diferenças nas alturas das interfaces das colunas líquidas podem ser atribuídas ao aumento do pH proporcionado pelo acréscimo da massa de KOH aos sistemas. As proporções de reagentes utilizadas nas reações 4, 5 e 6 foram consideradas ideais para a ocorrência de separação espontânea, uma vez que, após o término do tempo reacional, os respectivos sistemas apresentaram-se turvos (heterogêneos) – sinais favoráveis de início do desequilíbrio de fases.

- **os sistemas reacionais 7, 8, 9, 10 e 11** não apresentaram desequilíbrio de fases. Nestas reações verificou-se sinais crescentes (ver vetor $\vec{\mathbf{s}}$) de AG que, conseqüentemente, proporcionaram a ausência de desequilíbrio de fases e diminuição

dos rendimentos reacionais . Como não foram observados sinais significativos de TG, MG e DG; concluímos que o acréscimo dos percentuais (3,0 – 5,0%) em massa de KOH proporcionou (na fase de formação do alcóxido) uma maior produção de moléculas de água. As moléculas de água (nucleófilo) além de solvatarem e estabilizarem os alcóxidos (neste caso o etóxido) competem com estes no ataque à carbonila dos TG. Os ataques das moléculas de água às carbonilas dos TG produzem os AG. Como os sistemas 7, 8, 9, 10 e 11 mantiveram-se em equilíbrio de fases, devido à presença significativa de AG, estes não decantaram e, portanto, seus sinais ficaram bem caracterizados na placa de cromatografia (CCD).

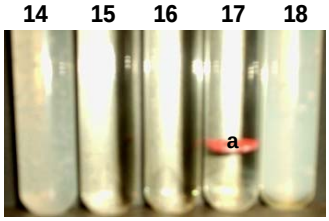
- **os sistemas reacionais 12 e 13** não apresentaram desequilíbrio de fases. Semelhantemente ao comportamento dos sistemas reacionais 7 – 11 (descrito anteriormente) e devido à mesma justificativa, as reações 12 e 13 apresentaram sinais significativos de AG. Em ambos os sistemas (12 e 13) verificou-se a formação de fases sólidas, dificultando a coleta de alíquotas (com capilares) para a aplicação em placa cromatográfica. Os estados solidificados observados nos sistemas podem ser atribuídos à elevada formação de sais orgânicos (sabão) de cátions de potássio, devido às reações dos AG com o meio básico KOH.

Após os resultados obtidos nas reações com óleos de amêndoas, KOH e etanol, utilizamos, nas reações com os outros catalisadores, quantidades de massas equimolares, calculadas tanto para equivalentes em KOH, como para equivalentes em etanol (nos casos de reações com álcool metílico).

II) Reações utilizando hidróxido de sódio (NaOH): etanol

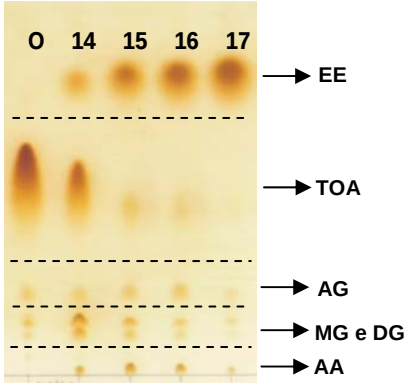
As variações percentuais (%) em massa de NaOH calculadas sobre a massa dos óleos, mas em função das massas equivalentes de KOH, foram 0,36; 0,53; 0,73; 1,06 e 1,46. Os procedimentos experimentais e métodos de verificação dos resultados foram realizados em iguais condições às reações com KOH.

Os resultados dos comportamentos reacionais, bem como as verificações dos monitoramentos descritos estão apresentados na **Figura 3.3.1.1-F3(A e B)**.



Reações de transesterificação (etanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: etanol igual a 3:1 e NaOH como catalisador nos percentuais (%) de: **14**) 0,36; **15**) 0,53; **16**) 0,73 ; **17**) 1,06 e **18**) 1,46 determinados a partir dos correspondentes equivalentes em KOH. **a** = material de densidade intermediária.

Figura 3.3.1.1-F3A: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba – etanol – NaOH em função da variação percentual de massa equivalente em KOH.



EE = Ésteres etílicos

TOA = Triglicerídeos de óleos de amêndoas de macaúba

AG = Ácidos graxos

MG = Monoglicerídeos, DG = Diglicerídeos

AA = Aplicação das amostras.

Figura 3.3.1.1-F3B: CCD das reações 14,15,16 e17 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

Figura 3.3.1.1-F3: Resultados dos comportamentos reacionais utilizando óleo de amêndoas, etanol e NaOH como catalisador.

Conforme os resultados dos comportamentos nos sistemas reacionais apresentados na **Figura 3.3.1.1-F3A**, quando comparados, respectivamente, com os resultados verificados em placa cromatográfica (CCD) apresentada na **Figura 3.3.1.1-F3B** pode-se concluímos que:

- **<u>o sistema reacional 14</u>** não apresentou desequilíbrio de fases. Ao término do tempo reacional verificou-se um aspecto “pastoso” e consistente. Esta reação apresentou sinais significativos de TG, AG, MG e DG, fato que pode ser correlacionado ao mesmo motivo dos sistemas reacionais 1-3 (baixa concentração de etóxidos (nucleófilos)), neste

caso (reação 14) devido a um percentual de 0,36% em massa de NaOH. Sugerimos que o aspecto “pastoso” desse sistema pode ser atribuído a possíveis interações entre os MG, DG e AG com os íons (cátions) de sódio.

- **os sistemas reacionais 15 e 16** não apresentaram desequilíbrio de fases, porém os sistemas permaneceram no estado líquido. Podem ser verificados sinais de TG, AG, MG e DG que conseqüentemente foram suficientes para interagirem e manter o sistema em equilíbrio (homogêneo). As quantidades percentuais (0,53 - 0,73%) em massa de NaOH não foram suficientes para promoverem de forma eficiente as reações de transesterificação dos TG em seus respectivos ésteres etílicos.

- **o sistema reacional 17** apresentou separação espontânea de fases (fase superior contendo ésteres etílicos e fase inferior contendo glicerol). Esta reação não apresentou sinais significativos de TG, AG, MG e DG. A quantidade percentual (1,06%) em massa de NaOH foi considerada plenamente satisfatória para a conversão (transesterificação) dos TG dos óleos de amêndoas em seus respectivos ésteres, bem como para a expectativa dos rendimentos quantitativos da reação.

- **o sistema reacional 18** apresentou-se totalmente solidificado dificultando a coleta de alíquotas (com capilares) para a aplicação em placa cromatográfica. O estado sólido deste sistema pode ser correlacionado à presença de água e AG em quantidades suficientes (geradas pelo aumento dos percentuais em massa de NaOH) para o favorecimento de reações de formação de sais orgânicos (sabão). O fato dos sistemas reacionais nos quais se utilizaram NaOH terem uma maior tendência para a formação de fases sólidas pode ser atribuída a uma maior interação dos íons de sódio (Na^+) com os ânions presentes no meio reacional. Os cátions de sódio (Na^+, r.i. = 0,95 Å) são íons de menor raio iônico do que os cátions de potássio (K^+, r.i. = 1,33 Å), conseqüentemente proporcionarão uma maior força de atração entre os núcleos ligantes.

- **<u>ao término do período de decantação do sistema 17</u>**, a fase inferior contendo glicerol, apresentou-se sólida, como pode ser verificado pela **Figura 3.3.1.1-F4**.

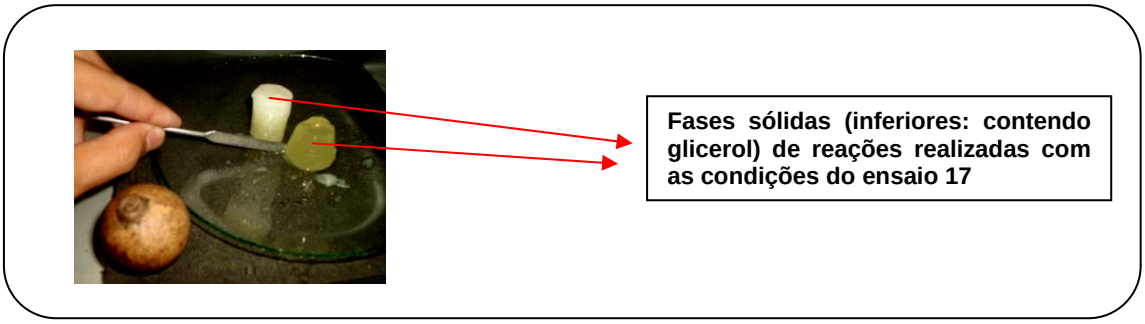


Figura 3.3.1.1-F4: Fases inferiores (contendo glicerol) obtidas de sistemas reacionais com proporções em massa para óleos de amêndoas: etanol = 3:1 e percentual de 1,06 % em massa de NaOH.

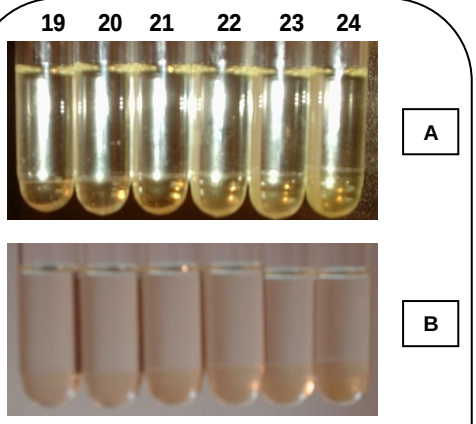
A proposta das fortes interações entre os cátions de sódio e as estruturas polares (resíduos de AG, MG e DG) para a explicação das estruturas solidificadas em reações de transesterificação (com óleos de amêndoas de macaúba, etanol e NaOH) podem também serem sugeridas para explicarem o fato da solidificação da fase contendo glicerol, acrescentando nestas fases, inclusive, as possíveis interações daqueles compostos com moléculas de água e com moléculas de glicerol.

III) Reações utilizando KOH: metanol e NaOH: metanol

As condições experimentais, bem como os métodos utilizados para a verificação dos resultados nos sistemas reacionais utilizando KOH: metanol e NaOH: metanol foram idênticos aos procedimentos descritos nos itens **I e II**. A proporção em óleos de amêndoas: metanol foi de **3: 0,7** em massa. Esta massa de metanol corresponde ao equivalente molar proporcional **a 1 em massa de etanol**.

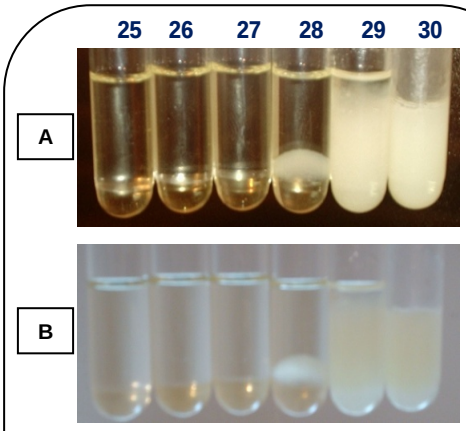
As variações percentuais (%) em massa de KOH (calculada sobre a massa de óleos de amêndoas) e em massa de NaOH equivalente foram respectivamente de 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5% e 0,36; 0,53; 0,73; 1,06; 1,46 e 2,2 %. Os percentuais em massa de KOH até o limite de 2,5% foram adotados como padrões em virtude dos resultados satisfatórios verificados e descritos no **item I**.

Os resultados dos comportamentos reacionais, bem como as verificações dos monitoramentos descritos estão apresentados na **Figura 3.3.1.1-F5 (A, B, C e D)**.



Reações de transesterificação (metanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: metanol igual a 3: 0,7 e KOH como catalisador nos percentuais (%) de: **19**) 0,5; **20**) 0,75; **21**) 1,0; **22**) 1,5; **23**) 2,0 e **24**) 2,5 %.

Figura 3.3.1.1-F5A: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba –metanol – em função da variação percentual de massa de KOH.



Reações de transesterificação (metanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: metanol igual a 3: 0,7 e NaOH como catalisador nos percentuais (%) de: **25**) 0,36; **26**) 0,53; **27**) 0,73; **28**) 1,06; **29**) 1,46 e **30**) 2,2 %; equivalentes respectivamente aos percentuais de KOH.

Figura 3.3.1.1-F5C: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba – metanol – NaOH em função da variação percentual de massa equivalente de KOH.

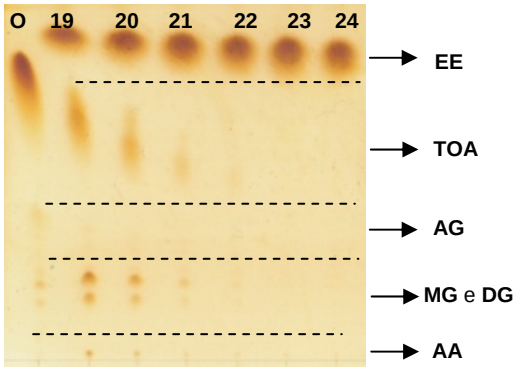


Figura 3.3.1.1-F5B: CCD das reações 19, 20, 21, 22, 23 e 24 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

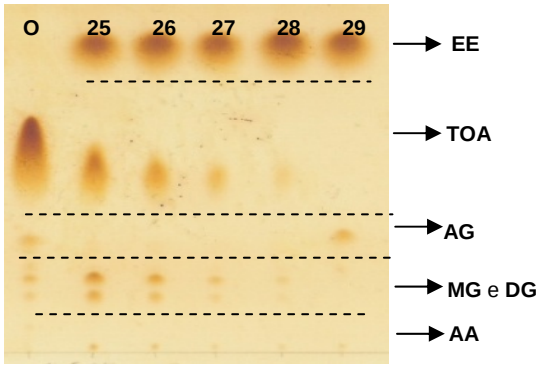


Figura 3.3.1.1-F5D: CCD das reações 25, 26, 27, 28 e 29 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

EE = Ésteres etílicos, TOA = Triglicerídeos de óleos de amêndoas de macaúba, AG = Ácidos graxos, MG = Monoglicerídeos, DG = Diglicerídeos, AA = Aplicação das amostras.
A = imagem fotográfica com iluminação, B = imagem fotográfica sem iluminação

Figura 3.3.1.1-F5: Comportamento dos sistemas reacionais utilizando-se óleos de amêndoas, metanol e os catalisadores NaOH e KOH

Conforme os resultados dos comportamentos nos sistemas reacionais apresentados na **Figura 3.3.1.1-F5 (A** e **C)**, quando comparados, respectivamente, com os resultados verificados em placa cromatográfica (CCD) apresentada na **Figura 3.3.1.1-F5 (B** e **D)** pode-se concluir que:

- **os sistemas reacionais 19, 20, 21, 25, 26 e 27** apresentaram desequilíbrio de fases embora tenham sido verificados sinais significativos de TG, MG e DG, porém não foram verificados sinais significativos de AG, exceto por alguns traços observados na linha de eluição da amostra de óleo original (**O**). As quantidade percentuais de KOH (0,5 – 1,0%) e de NaOH equivalentes (0,36 – 0,75%) foram consideradas satisfatórias em termos de desequilíbrio de fases em meio ao álcool metílico, porém a presença de sinais significativos de TG, MG e DG comprometem as expectativas de rendimentos reacionais quantitativos no caso de ser considerada uma única etapa de transesterificação. Neste sentido a utilização de álcool metílico nestas condições e quantidades reacionais torna-se vantajosa em relação à utilização de álcool etílico uma vez que, a fase superior (contendo os ésteres etílicos) pode ser retirada e submetida a uma segunda etapa de transesterificação e conseqüentemente, obter com esta, os rendimentos quantitativos esperados. A utilização de metanol nestes sistemas reacionais apresentou resultados eficientes de separação espontânea de fases tanto para catálise com KOH, quanto para catálises com NaOH, observando-se inclusive um menor tempo de decantação quando comparado às reações com etanol. Como proposta para a explicação deste fato, sugerimos a análise das constantes de ionização do etanol, do metanol e da água (**Tabela 3.3.1.1-T2**), bem como as equações das reações envolvendo a quebra de ligações (– OH). (**Esquema 3.3.1.1-E1**(**A** e **B**).

Tabela 3.3.1.1-T2: Constantes de ionização do metanol, etanol e água.

Composto	Constantes de ionização em termos de pK_a
CH_3CH_2OH (etanol)	16
HOH (água)	15,74
CH_3OH (metanol)	15,54

Em geral os alcoóis são ácidos mais fracos do que a água ($pK_{a\ (água)}$ = 15,74) possuindo constantes de ionização na ordem de 10^{-18} (pK_a ~ 18) a 10^{-16} (pK_a ~ 16), entretanto, analisando o caso específico do etanol e do metanol, este possui uma acidez ($pK_{a\ (metanol)}$ = 15,54) ligeiramente superior ao da água, ou seja, o deslocamento de equilíbrio seria espontâneo, no sentido do favorecimento da formação do respectivo alcóxido (**Esquema 3.3.1.1-E1A**) desfavorecendo a hidroxila e conseqüentemente diminuindo a produção de ácidos carboxílicos nas reações de transesterificação, o suficiente para

garantir o desequilíbrio de fases, fato ligeiramente contrário ao observado para as condições do etanol (***pK*$_{a\ (etanol)}$** = 16) (**Esquema 3.3.1.1-E1(A e B**)).

$$OH^- + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- + HOH \qquad (A)$$

Base mais forte — Ácido mais forte — Base mais fraca — Ácido mais fraco

$$OH^- + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + HOH \qquad (B)$$

Base mais fraca — Ácido mais fraco — Base mais forte — Ácido mais forte

Esquema 3.3.1.1-E1: Equações de formação de alcóxido: (A) metóxido, (B) etóxido.

O desfavorecimento na produção dos AG, observado nas reações de transesterificação de óleos de amêndoas, KOH ou NaOH e metanol, podem provocar uma diminuição nas interações da glicerina e da água com o grupo carboxílico dos AG e das suas cadeias hidrocarbônicas com os ésteres metílicos, favorecendo as interações dos compostos polares atraídos pelo glicerol facilitando e, conseqüentemente, tornando mais rápida a separação espontânea. Com esta proposta, não afirmamos que os AG não sejam formados, mas sejam produzidos em quantidades que não interferem o desequilíbrio de fases dentro dos limites de percentuais em massa de hidróxidos (KOH e NaOH) utilizados. A **Figura 3.3.1.1-F6** apresenta resultados importantes que contribuem para as explicações descritas, podendo-se observar que em iguais condições experimentais e quantidades equivalentes de solventes (etanol e metanol) e quantidades crescentes em massa de hidróxido (KOH), as reações de transesterificação de óleos de amêndoas com etanol demonstram certo favorecimento à produção de AG nos sistemas analisados.

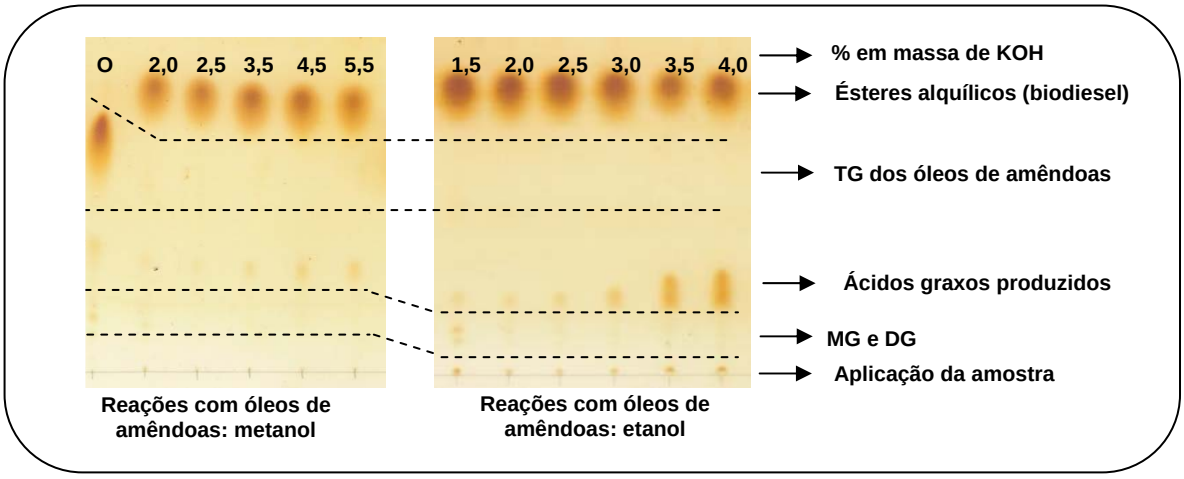


Figura 3.3.1.1-F6: Comparação da produção de ácidos graxos em reações de transesterificação de óleos de amêndoas de macaúba utilizando massas crescentes de KOH em diferentes solventes (metanol e etanol).

Concluímos que a ausência de separação espontânea esteja correlacionada aos teores de AG presentes no sistema ou a uma combinação destes com MG e DG.

Outra proposta, para os diferentes comportamentos no desequilíbrio de fases biodiesel-glicerina para as reações com etanol e reações com metanol, seria a análise dos valores das constantes dielétricas (etanol = 24,3; metanol = 32,6; glicerol = 43 e água = 78,4; à 25°C), ou seja, a constante dielétrica do metanol está mais próxima da água e da glicerina do que a constante dielétrica do etanol.

- **os sistemas reacionais 22, 23, 24 e 28** apresentaram separação espontânea de fases, bem como a ausência de sinais de TG, MG e DG. As quantidades percentuais de 1 – 2,5% em massa de KOH e 1,06% em massa equivalente de NaOH foram considerados suficientes para promoverem conversões (transesterificação) eficientes dos TG em seus respectivos ésteres metílicos em apenas uma (1) etapa reacional. No sistema reacional 28, embora a reação tenha sido considerada satisfatória, o início da formação de fase sólida é observado na superfície da fase contendo glicerol, fato que conforme já descrito pode estar correlacionado a interações de íons sódio (Na^+) com AG em reações de formação de sais orgânicos (sabão).

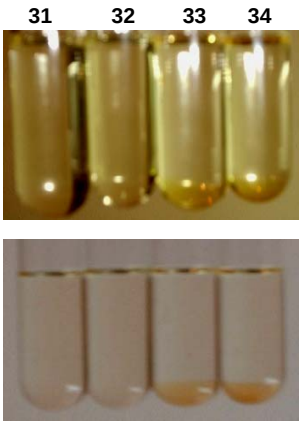
- **o sistema reacional 29** não apresentou separação espontânea de fases, verificando-se a permanência da fase superior na forma líquida e da fase inferior na forma sólida. A fase superior apresentou sinais de conversões (transesterificação) satisfatórias dos TG em seus respectivos ésteres e sinais da presença de quantidades de AG que foram neste caso foram suficientes para manter o sistema em equilíbrio de fases e permitir a formação de fase saponificada com íons de sódio (Na^+). O percentual de 1,46 % em massa de NaOH equivalente foi considerada insatisfatória devido ao comportamento do sistema reacional.

- **o sistema reacional 30** apresentou-se totalmente solidificado, refletindo a presença de quantidades de AG e íons de sódio (Na^+) (referentes ao percentual de 2,2% em massa de NaOH) suficientes para a formação de quantidades de sabão que solidificam o sistema. Deve-se levar em consideração que os sabões de sódio são caracteristicamente mais sólidos do que os seus análogos de potássio.

IV Reações com etóxido de potássio (CH_3CH_2OK): etanol e etóxido de sódio (CH_3CH_2ONa): etanol

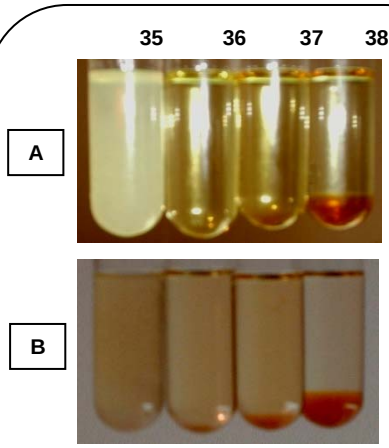
As condições experimentais, bem como os métodos utilizados para a verificação dos resultados nos sistemas reacionais utilizando etóxido de potássio (CH_3CH_2OK): etanol e etóxido de sódio (CH_3CH_2ONa): etanol, foram iguais aos procedimentos descritos nos itens **I, II e III**. A proporção em óleos de amêndoas: etanol foi de **3: 1** em massa. As variações percentuais (%) em massa de CH_3CH_2OK (calculada sobre a massa de óleos de amêndoas) e em massa de CH_3CH_2ONa equivalentes foram respectivamente de 0,75; 1,12; 1,5; 2,25 e 0,6; 0,91; 1,21 e 1,82%. Os alcóxidos possuem uma grande vantagem sobre os seus respectivos hidróxidos em reações de transesterificação por não formarem água na fase de dissolução. Por este fato é de se prever que as reações não serão prejudicadas pela atuação dos AG formados pela atuação da água nas reações com hidróxidos.

Os resultados dos comportamentos reacionais, bem como as verificações dos monitoramentos descritos estão apresentados na **Figura 3.3.1.1-F7 (A, B, C e D)**.



Reações de transesterificação (etanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: etanol igual a 3: 1 e CH_3CH_2OK como catalisador nos percentuais (%) de: **31)** 0,75; **32**) 1,12; **33**) 1,5 e **34**) 2,25 % em massa equivalente de KOH.

Figura 3.3.1.1-F7A: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba –etanol – em função da variação percentual de massa de CH_3CH_2OK.



Reações de transesterificação (etanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: metanol igual a 3: 1 e CH_3CH_2ONa como catalisador nos percentuais (%) de: **35**) 0,6; **36**) 0,91; **37**) 1,21 e **38**) 1,82 % em massa equivalente de KOH.

Figura 3.3.1.1-F7C: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba –etanol – em função da variação percentual de massa de CH_3CH_2ONa.

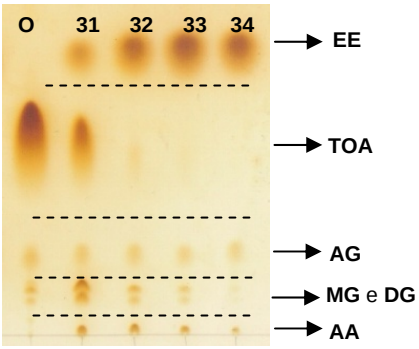


Figura 3.3.1.1-F7B: CCD das reações 31, 32, 33 e 34 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

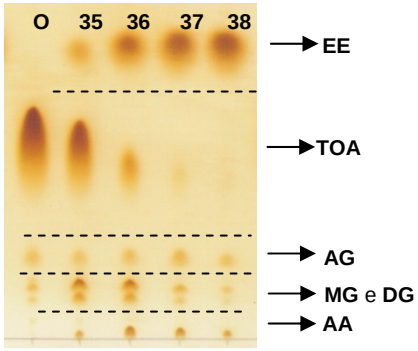


Figura 3.3.1.1-F7D: CCD das reações 35, 36, 37 e 38 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

EE = Ésteres etílicos, TOA = Triglicerídeos de óleos de amêndoas de macaúba, AG = Ácidos graxos, MG = Monoglicerídeos, DG = Diglicerídeos, AA = Aplicação das amostras.
A = imagem fotográfica com iluminação, B = imagem fotográfica sem iluminação

Figura 3.3.1.1-F7: Comportamento dos sistemas reacionais utilizando-se óleos de amêndoas, metanol e os catalisadores (CH_3CH_2OK): etanol e etóxido de sódio (CH_3CH_2ONa): etanol

Conforme os resultados dos comportamentos nos sistemas reacionais apresentados na **Figura 3.3.1.1-F7 (A** e **C)**, quando comparados, respectivamente, com os resultados verificados em placa cromatográfica (CCD) apresentada na **Figura 3.3.1.1-F7 (B** e **D)** pode-se concluir que:

- **os sistemas reacionais 31 e 32** não apresentaram separação espontânea de fases por apresentarem TG, AG (já presentes no óleo original), MG e DG. As quantidades percentuais (0,75 e 1,12%) em massa de CH_3CH_2OK não foram suficientes para uma conversão reacional satisfatória.

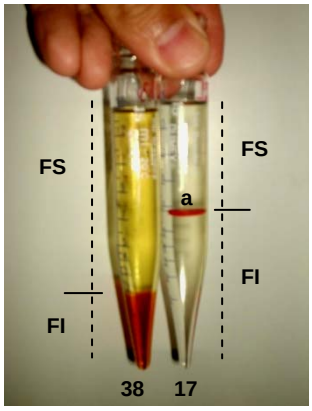
- **os sistemas reacionais 33 e 34** apresentaram desequilíbrio de fases e ausências de sinais TG. Embora na reação 33 alguns sinais (mínimos) de MG e DG possam ser observados as quantidades 1,5 – 2,25% de CH_3CH_2OK foram consideradas satisfatórias.

- **o sistema reacional 35** apresentou-se totalmente solidificado, fato atribuído a interações entre os íons de sódio (Na^+), AG (já presentes nos óleos de origem), MG, DG e as pequenas quantidades de ésteres etílicos produzidos (conseqüências insuficiência em massa de catalisador (0,6%)).

- **os sistemas reacionais 36, 37 e 38** apresentaram desequilíbrios de fases (fase superior contendo ésteres etílicos e fase inferior contendo glicerol). Entretanto as diferenças nas alturas das colunas líquidas demonstram uma maior eficiência na reação 38 (1,82% de catalisador). As reações 36 e 37 mantiveram parte do glicerol em equilíbrio devido à presença de sinais de TG, AG (presentes na amostra de óleo de origem), MG e DG.

- **em todos os sistemas reacionais (31- 38)** foram observados os sinais da presença de AG presentes nos óleos de origem, mesmo nos sistemas 33, 34, 37 e 38 que apresentaram desequilíbrios de fases, ou seja, os AG não decantaram com a fase inferior como foi observado e descrito nos itens I e II. Este fato pode ser explicado pela comparação dos volumes das fases líquidas decantadas nas reações descritas neste item IV e no item I (reações com KOH e etanol). Os volumes das fases decantadas nas reações com KOH: etanol e NaOH: etanol foram significativamente superiores aos volumes das fases inferiores decantadas nas reações com CH_3CH_2OK: etanol e CH_3CH_2ONa: etanol, ou seja, no primeiro caso, um maior volume de álcool em excesso decantou junto com o glicerol, e no segundo caso o excesso, significativo, de álcool permaneceu na fase contento ésteres, influenciando e conseqüentemente retendo os AG. A **Figura 3.3.1.1-F8**

apresenta uma melhor imagem fotográfica da diferença de volumes das fases inferiores contendo glicerina de reações em iguais condições experimentais de reações realizadas com óleos de amêndoas: etanol em duas situações catalíticas nas quais foram utilizadas quantidades catalíticas equivalentes de etóxido de sódio (CH_3CH_2ONa) e hidróxido de sódio (NaOH).



FS = fase superior contendo ésteres alquílicos (biodiesel)

FI = fase inferior contendo glicerol

38 = sistema reacional com CH_3CH_2ONa (descrita no item **IV**)

17 = sistema reacional com NaOH (descrita no item **II**)

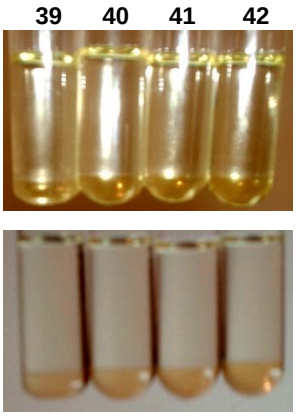
a = Material de densidade

Figura 3.3.1.1-F8: Comparação dos volumes das fases inferiores (contendo ésteres etílicos) de reações com óleos de amêndoas de macaúba e etanol utilizando os catalisadores etóxido de sódio (CH_3CH_2ONa) e hidróxido de sódio (NaOH) em quantidades equimolares.

V) Reações com metóxido de potássio (CH_3OK): metanol e metóxido de sódio (CH_3ONa): metanol

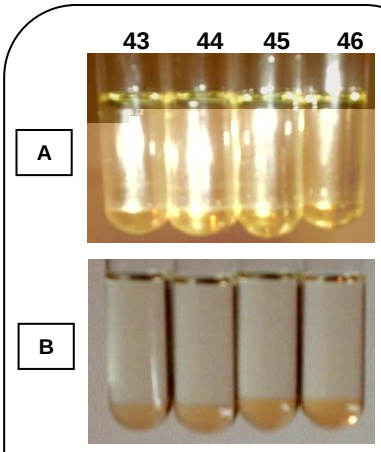
As condições experimentais, bem como os métodos utilizados para a verificação dos resultados nos sistemas reacionais utilizando metóxido de potássio (CH_3OK): metanol e metóxido de sódio (CH_3ONa): metanol, foram idênticos aos procedimentos descritos nos itens **I, II, III e IV**. A proporção em óleos de amêndoas: etanol foi de **3: 0,7** em massa. As variações percentuais (%) em massa de CH_3OK (calculada sobre a massa de óleos de amêndoas) e em massa de CH_3ONa equivalentes foram respectivamente de 0,62; 0,93; 1,25; 1,87% e 0,48; 0,72; 0,96 e 1,21.

Os resultados dos comportamentos reacionais, bem como as verificações dos monitoramentos descritos estão apresentados na **Figura 3.3.1.1-F9 (A, B, C e D)**.



Reações de transesterificação (metanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: metanol igual a 3: 0,7 e CH_3OK como catalisador nos percentuais (%) de: **39)** 0,62; **40**) 0,93; **41**) 1,25 e **42**) 1,87 % em massa equivalente de KOH.

Figura 3.3.1.1-F9A: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba –metanol – em função da variação percentual de massa de CH_3OK.



Reações de transesterificação (metanólise) com óleos de amêndoas de macaúba na proporção em massa de óleo: metanol igual a 3: 0,7 e CH_3ONa como catalisador nos percentuais (%) de: **43**) 0,48; **44**) 0,72; **45**) 0,96 e **46**) 1,45 % em massa equivalente de KOH.

Figura 3.3.1.1-F9C: Imagem fotográfica do comportamento (após 1h de decantação espontânea) das reações de transesterificação com óleos de amêndoas de macaúba –metanol – em função da variação percentual de massa de CH_3ONa.

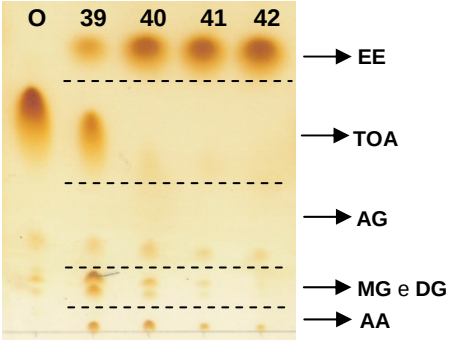


Figura 3.3.1.1-F9B: CCD das reações 39, 40, 41 e 42 (analisadas após 1h de decantação espontânea) eluidas em comparação com a amostra de óleos de amêndoas originais (O).

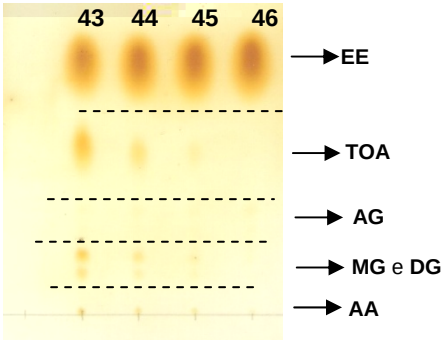


Figura 3.3.1.1-F9D: CCD das reações 43, 44, 45 e 46 (analisadas após 1h de decantação espontânea).

EE = Ésteres etílicos, TOA = Triglicerídeos de óleos de amêndoas de macaúba, AG = Ácidos graxos, MG = Monoglicerídeos, DG = Diglicerídeos, AA = Aplicação das amostras.
A = imagem fotográfica com iluminação, B = imagem fotográfica sem iluminação

Figura 3.3.1.1-F9: Comportamento dos sistemas reacionais utilizando-se óleos de amêndoas, metanol e os catalisadores metóxido de potássio (CH_3OK): metanol e metóxido de sódio (CH_3ONa): metanol

Conforme os resultados dos comportamentos nos sistemas reacionais apresentados na **Figura 3.3.1.1-F9 (A** e **C)**, quando comparados, respectivamente, com os resultados verificados em placa cromatográfica (CCD) apresentada na **Figura 3.3.1.1-F9 (B** e **D)** pode-se concluir que:

- **todos os sistemas reacionais (39 - 46)** apresentaram separação espontânea de fases. Em nenhum foi verificado a formação de fases sólidas. As quantidades percentuais (0,62 - 0,93)% e (0,48 – 0,72)% respectivamente para CH_3OK e CH_3ONa utilizadas nas reações 39, 40, 43 e 44 foram consideradas insuficientes para a conversão (transesterificação) em uma única etapa. As quantidades percentuais de (1,25 – 1,87%) destes catalisadores foram suficientes para serem consideradas conversões eficientes.

Os trabalhos realizados com os óleos de amêndoas de macaúba e álcool (etanol e metanol) em reações de transesterificação através de catálise básica utilizando os catalisadores KOH, NaOH, CH_3CH_2OK, CH_3CH_2ONa, CH_3OK e CH_3ONa apresentaram resultados significativos para compreender os diferentes comportamentos apresentados por estes catalisadores, bem como dados importantes para aplicação em escala industrial destas reações, uma vez, que as quantidades percentuais de catalisador demonstraram nortear os processos de decantação uma vez que sejam mantidas as características físico-químicas verificadas para os óleos utilizados. As reações em que as quantidades percentuais de catalisador proporcionaram a separação espontânea de fases e ausência de sinais de TG, AG, MG e DG foram consideradas plenamente satisfatórias. As reações que, embora, ainda apresentem sinais destes compostos, mas demonstrem desequilíbrio de fases, também podem ser preferíveis, uma vez que, a fase contendo ésteres alquílicos (biodiesel), pode ser separada e submetida a uma segunda reação de transesterificação.

Os resultados apresentados demonstram que tanto os catalisadores, quanto os solventes promoveram reações satisfatórias, mantendo-se as quantidades de equivalência molar. A **Tabela 3.3.1.1-T3** apresenta o resumo das quantidades proporcionais dos materiais de partida utilizados, suas quantidades equivalentes e os melhores resultados obtidos.

Tabela 3.3.1.1-T3: Correlação das quantidades reacionais utilizadas nos ensaios experimentais de reações de transesterificação de óleos de amêndoas de macaúba através de catálise homogênea em meio básico.

Catalisador Padrão	Quantidades percentuais % (em massa) de catalisador padrão utilizadas, calculadas em relação à massa do óleo utilizado.	Quantidade proporcional em massa de óleos de amêndoas de macaúba	Quantidade proporcional em massa de etanol	Quantidade proporcional em massa de metanol	% de catalisador satisfatório – melhor resultado obtido nos ensaios experimentais X% ; Y%
KOH	0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 7,5; 10,0	3	1		1,5 : -
KOH	0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5	3		0,7	1,5 : -
Catalisador equivalente	**Quantidades percentuais % (em massa (equivalente à massa de KOH)) de catalisador equivalente utilizadas, calculadas em relação à massa do óleo utilizado.**				
NaOH	0,36; 0,53; 0,73; 1,06; 1,46	3	1		1,06 : 1,5
NaOH	0,36; 0,53; 0,73; 1,06; 1,46; 2,2	3		0,7	1,06 : 1,5
CH_3CH_2OK	0,75; 1,12; 1,5; 2,25	3	1		1,5 : 1,0
CH_3CH_2ONa	0,6; 0,91; 1,21; 1,82	3	1		1,82 : 1,5
CH_3OK	0,62; 0,93; 1,25; 1,87	3		0,7	0,94 : 0,75
CH_3ONa	0,48; 0,72; 0,96; 1,45	3		0,7	0,96 : 1,0

X% = percentual em massa de catalisador, calculada sobre a massa do óleo.
Y% = percentual em KOH correspondente ao mesmo número de mols para o respectivo X%.

	Óleos de amêndoas :	álcool (metanol :	etanol)
Proporção em massa =	3 :	1 :	0,7
Proporção em mol =	1 :	4,7 :	4,7

3.3.1.1.1 DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS REACIONAIS EM COMPOSIÇÃO DE ÉSTERES

Consideramos como melhores resultados dos ensaios para verificação da influência dos catalisadores (KOH, NaOH, CH_3CH_2ONa, CH_3CH_2OK, CH_3OK e CH_3ONa) em reações de alcoólise (metanólise e etanólise) com óleos de amêndoas, as reações que apresentaram os seguintes fatores:

I) Verificação de resultados satisfatórios na obtenção de ésteres metílicos e ésteres etílicos através de análise qualitativa por cromatografia de camada delgada (CCD).

II) Verificação da ausência (ou de sinais não significativos) de ácidos graxos, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos através de CCD.

III) Apresentação de desequilíbrio de fases (separação espontânea de fase superior contendo ésteres etílicos ou metílicos e fase inferior contendo glicerol) com volumes significativos na fase que contém ésteres metílicos ou ésteres etílicos obtidos.

IV) Consumo da menor quantidade percentual de catalisador desde que sejam verificados e conciliados os fatores descritos em I, II e III.

Após o período (1h) de decantação dos sistemas reacionais escolhidos, as fases foram encaminhadas separadamente ao balanço de massas antecedidas da evaporação do solvente. Alíquotas das fases contendo biodiesel foram submetidas à determinação quantitativa dos rendimentos em ésteres etílicos e ésteres metílicos por CG-MS.

Para as análises quantitativas, consideramos os rendimentos (verificados por CG-MS) dos teores dos principais ésteres (etílicos e metílicos) obtidos em função do catalisador utilizado. Os cromatogramas dos produtos obtidos bem como os espectros de massa estão apresentados no **ANEXO II**.

A **Tabela 3.3.1.1.1-T1** apresenta os rendimentos dos principais ésteres obtidos em cada sistema reacional escolhido (conforme os fatores I, II, III e IV), os respectivos catalisadores e o percentual de catalisador utilizado.

Tabela 3.3.1.1.1-T1: Rendimentos dos principais ésteres obtidos em cada sistema reacional escolhido (conforme os fatores I, II, III e IV), os respectivos catalisadores e o percentual de catalisador utilizado.

Sistemas reacionais			Composição (%) em ésteres alquílicos (biodiesel de óleos de amêndoas de macaúba)													
			Caprilato		Caprinato		Palmitato		Miristato		Linoleato		Oleato		Laurato	
Sistema reacional	% de catalisador: catalisador: álcool	Composição % total em ésteres [a]	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET
4	1,5: KOH : etanol	92,82		0,4		0,2		11,9		13,2				37,0		30,0
22	1,5: KOH : metanol	94,15	0,3		0,1		11,0		12,1				39,3		31,3	
17	1,06: NaOH : etanol	91,26		0,9		0,2		12,1		13,6				34,5		30,0

[a] Estes percentuais correspondem aos valores, ou dados de composição total em ésteres conforme a eficiência obtida nas reações químicas (sistemas reacionais) após o término do período de tempo adotado para o a reação de transesterificação. Estes resultados não podem ser correlacionados com as especificações ASTM e prEN 14214, uma vez que o biodiesel ainda tem que ser submetido ao refino e determinação de suas características físico-químicas e estas, por sua vez, serem correlacionadas com as especificações.

Conforme os resultados apresentados, nos ensaios **4**, **22**, **17**, **28**, **33**, **38**, **40** e **45** foram verificados percentuais satisfatórios para a composição dos ésteres (etílicos e metílicos) esperados, com predominância de: (10-11) % em palmitato de metila, (11-12) % em miristato de metila, (36-46) % em oleato de metila e (25-36) % em laurato de metila nas reações com metanol; (8-12) % em palmitato de etila, (9-13) % em miristato de etila, (36-46) % em oleato de etila e (30-36)% em laurato de metila nas reações com etanol.

A comparação, da composição total dos ésteres obtidos em função do catalisador, está apresentada na **Figura 3.3.1.1.1-F1.**

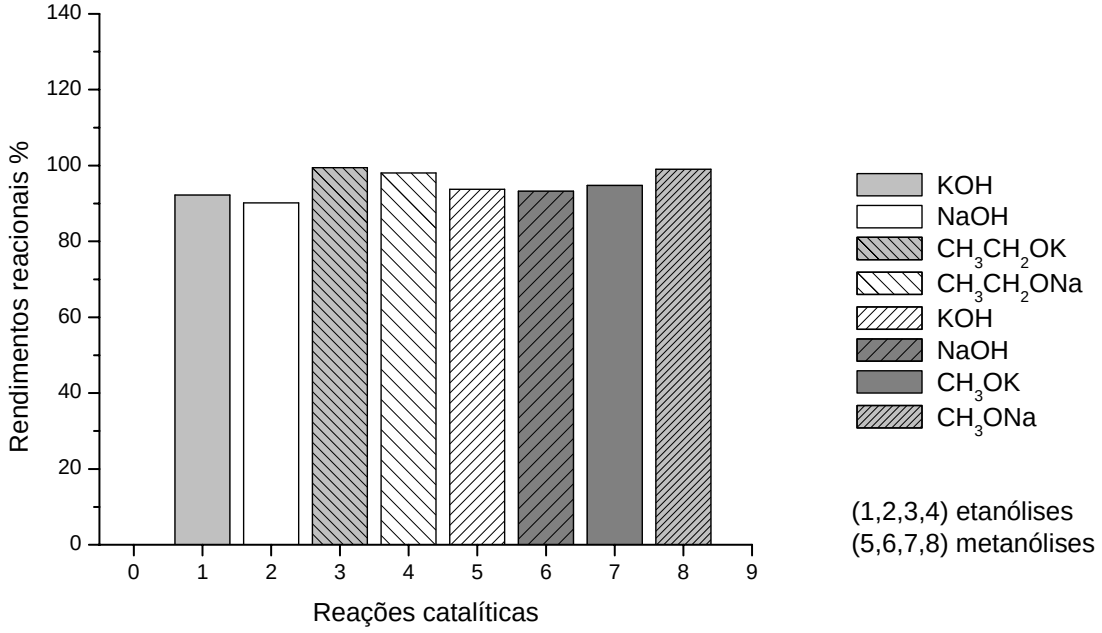


Figura 3.3.1.1.1-F1: Composição total em dos ésteres obtidos nas reações de alcoólises com diferentes catalisadores básicos. As atribuições 1, 2, 3, 4 e 5, 6, 7, 8 são referentes respectivamente os sistemas reacionais 4, 17, 33, 38 (etanólise) e 22, 28, 40, 45 (metanólise).

No que tange à composição em ésteres totais obtidos, após as reações de transesterificação, foram verificados resultados plenamente satisfatórios em todos os sistemas reacionais. Nas reações de etanólises de óleos de amêndoas de macaúba obtivemos percentuais de composição (dos ésteres obtidos nas **reações químicas**) em ésteres etílicos de 92,22% (com KOH); 90,16% (com NaOH) e rendimentos (**das reações químicas**) praticamente completos de 99,41% (com CH

obtivemos resultados satisfatórios em ésteres metílicos sendo de 93,75% (com KOH); 93,22% (com NaOH); 94,76% (com CH_3OK) e 99% (com CH_3CH_2ONa).

3.3.1.1.2 DISTRIBUIÇÃO DOS VOLUMES APÓS O DESEQUILÍBRIO DE FASES

Na obtenção de ésteres etílicos e metílicos a partir dos óleos de macaúba através de alcoólise básica analisamos a distribuição de volumes das fases (fase contendo biodiesel e fase contendo glicerol), após o desequilíbrio do sistema, em função do catalisador básico utilizado. O conhecimento da distribuição dos volumes nestes sistemas reacionais é de grande importância para aplicações industriais, uma vez que estes dados, podem ser úteis na construção de equipamentos operacionais, tais como: reatores, tanques intermediários ou de armazenamento, tubulações de transferência, bombas e outros equipamentos. Para analisar a distribuição dos volumes utilizamos os conteúdos reacionais dos sistemas **4**, **17**, **33**, **38**, **22**, **28**, **40** e **45**.

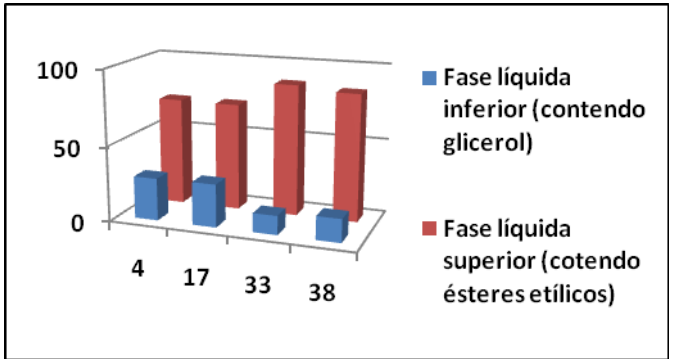
Verificaram-se percentuais (fase superior/ fase inferior) de 71,8%/ 28,19% (com KOH); 71,42%/ 28,57% (com NaOH); 87,3%/ 12,6% (com CH_3CH_2OK) e 84,4%/ 15,5% (com CH_3CH_2ONa) em reações (sistemas reacionais **4**,**17**, **33** e **38**) de etanólise.

E para as reações de metanólise verificaram-se percentuais (fase superior/ fase inferior) de 78,95%/ 21,05% (com KOH); 77,9%/ 22% (com NaOH); 84%/ 16% (com CH_3OK) e 82,6%/ 17,4% (com CH_3ONa) respectivamente para os sistemas reacionais **22**, **28**, **40** e **45**.

Mediante os resultados, concluímos que as reações de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba com KOH tendem a apresentar um percentual de maior volume da fase inferior contendo glicerol. Esta fase, conforme visto nas imagens fotográficas apresentadas **item 3.3.1.1**, apresenta-se um pouco mais clara devido à retenção de uma maior quantidade de componentes da fase superior, bem como em virtude de sua maior dificuldade de separação, fato também observado e descrito no **item 3.3.1.1**.

As **Figuras 3.3.1.1.2-F1A** e **3.3.1.1.2-F1B** apresentam a comparação (em colunas), das fases líquidas separadas espontaneamente nos sistemas descritos após o período de 1h de decantação. A comparação foi realizada mediante os percentuais em volume de cada fase e em função dos sistemas reacionais e seus respectivos catalisadores.

Conforme os resultados a utilização dos catalisadores alcóxidos (CH_3ONa, CH_3CH_2OK, CH_3CH_2ONa e CH_3ONa) proporcionam a obtenção de uma fase inferior significativamente mais concentrada do que seus equivalentes NaOH e KOH.



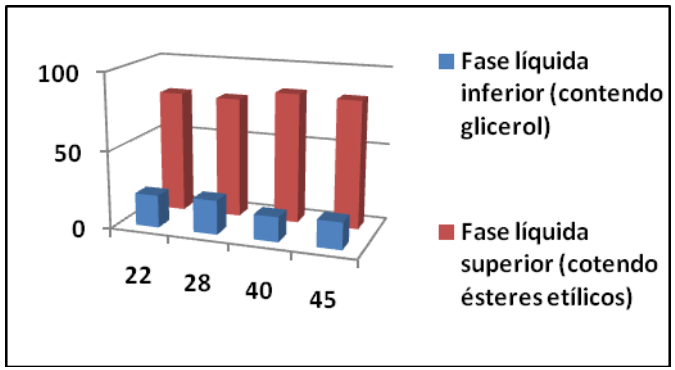
04) etanólise de óleos de amêndoas com KOH

17) etanólise de óleos de amêndoas com NaOH

33) etanólise de óleos de amêndoas com CH_3CH_2OK

38) etanólise de óleos de amêndoas com CH_3CH_2ONa

Figuras 3.3.1.1.2-F1A: Correlação das diferenças em percentuais de fases das colunas líquidas separadas espontaneamente nos sistemas reacionais 4, 17, 33 e 38.



22) metanólise de óleos de amêndoas com KOH

28) metanólise de óleos de amêndoas com NaOH

40) metanólise de óleos de amêndoas com CH_3OK

45) metanólise de óleos de amêndoas com CH_3ONa

Figuras 3.3.1.1.2-F1B: Correlação das diferenças em percentuais de fases das colunas líquidas separadas espontaneamente nos sistemas reacionais 22, 28, 40 e 45.

Figuras 3.3.1.1.2-F1: Distribuição percentual dos volumes das fases (superior e inferior) das reações de alcoólise de óleos de amêndoas de macaúba com catalisadores básicos.

As fases contendo ésteres também estão constituídas de volumes de álcool, água (nas reações com hidróxidos), traços de MG, DG e TG, bem como parte dos catalisadores utilizados, portanto, torna-se necessária, para os sistemas reacionais descritos, a realização dos processos de refino (tratamento) dos ésteres obtidos.
A escolha das etapas de tratamento é de grande importância e decisiva no que se refere às expectativas de rendimentos operacionais.

3.3.1.1.3 DETERMINAÇÃO DOS RENDIMENTOS OPERACIONAIS: REFINO DOS ESTERES

Para verificação dos melhores procedimentos de refino dos ésteres obtidos, escolhemos os sistemas reacionais 4 (etanólise com KOH), 22 (metanólise com KOH), 33 (etanólise com CH_3CH_2OK) e 40 (metanólise com CH_3OK).

Consideramos as seguintes etapas de tratamento:

Processo A - adições sucessivas de água (1/5 em volume) sob agitação até pH ~7 no biodiesel, secagem do biodiesel com aplicação de secante ($MgSO_4$), filtração (com placa sinterisada) sob pressão reduzida.

Processo B - adições sucessivas de água (1/5 em volume, com auxílio de “jato” dispersor) na ausência de agitação até a obtenção de pH ~7 no biodiesel , secagem do biodiesel com aplicação de secante ($MgSO_4$), filtração (com placa sinterisada) à pressão reduzida.

Processo C – adição de ácido (com HCl 35%) até pH ~7 no biodiesel, adição sucessiva de água (1/5 em volume, sob agitação) até a confirmação de pH =7 na água, secagem do biodiesel com aplicação de secante, filtração sob pressão reduzida.

Processo D – adição de ácido (com HCl 35%) até pH ~7, adição sucessiva de água (1/5 em volume com auxílio de “jato” dispersor) até verificação de pH = 7 na água, na ausência de agitação, aplicação de secante ($MgSO_4$), filtração (com placa sinterisada) sob pressão reduzida.

Nos processos A e B, devido a não neutralização dos sistemas reacionais foram considerados inviáveis por formarem fases emulsificadas diminuindo os rendimentos dos produtos finais. Os rendimentos obtidos para os processos C (72 – 88% em massa final

calculada sobre a massa inicial de óleos de amêndoas) e D (68 – 85% em massa final calculada sobre a massa inicial de óleos de amêndoas) foram considerados satisfatórios, concluindo-se que, uma vez neutralizado, o sistema tende a não apresentar formação de emulsão, obtendo-se desta forma rendimentos satisfatórios.

Os resultados dos procedimentos de refino para os processos C e D estão descritos na **Tabela 3.3.1.1.3-T1**.

Tabela 3.3.1.1.3-T1: Rendimentos em biodiesel conforme os procedimentos de refino

Sistema reacional	Meio catalítico		Processo de refino	Rendimento em massa
	(Etanólise) Catalisador	(Metanólise) Catalisador		
4	KOH		C	72,5
			D	68,2
22		KOH	C	78,5
			D	70,0
33	CH_3CH_2OK		C	88,3
			D	85,5
40		CH_3OK	C	86,3
			D	85,2

Os rendimentos operacionais aqui descritos poderiam ser superiores com a substituição do procedimento de aplicação de secante e filtração por evaporação do solvente e filtração simples, entretanto, optamos pela utilização de um secante (polar) para reter possíveis resíduos ou traços de impurezas.

3.3.1.2 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE

As reações de transesterificação de óleos de amêndoas de macaúba através de catálise básica utilizando metanol e etanol apresentaram desequilíbrios de fases em todas as reações realizadas com os catalisadores analisados (KOH, NaOH, CH_3OK, CH_3ONa, CH_3CH_2OK e CH_3CH_2ONa) e em percentual equivalentes a 1,5% em KOH (calculados sobre a massa dos óleos. Entretanto, com a finalidade de analisar a influência do solvente (etanol e metanol) em reações nas quais a massa de catalisador foi considerada insuficiente para a conversão (transesterificação) satisfatória dos TG em ésteres etílicos, realizamos ensaios experimentais utilizando um valor percentual fixo em massa de

catalisador e variando o percentual em massa de solvente. Os testes foram feitos em iguais condições experimentais e métodos de verificação dos resultados aplicados aos sistemas reacionais anteriormente discutidos. A quantidade percentual em massa de KOH utilizada foi de 0,5% e em etanol (ou metanol equivalente) foi de 66% (ou 46,2%), 100% (ou 70%) e 150% (ou 105%).

A **Figura 3.3.1.2-F1** apresenta os resultados dos comportamentos dos sistemas reacionais onde se variou a massa percentual dos solventes.

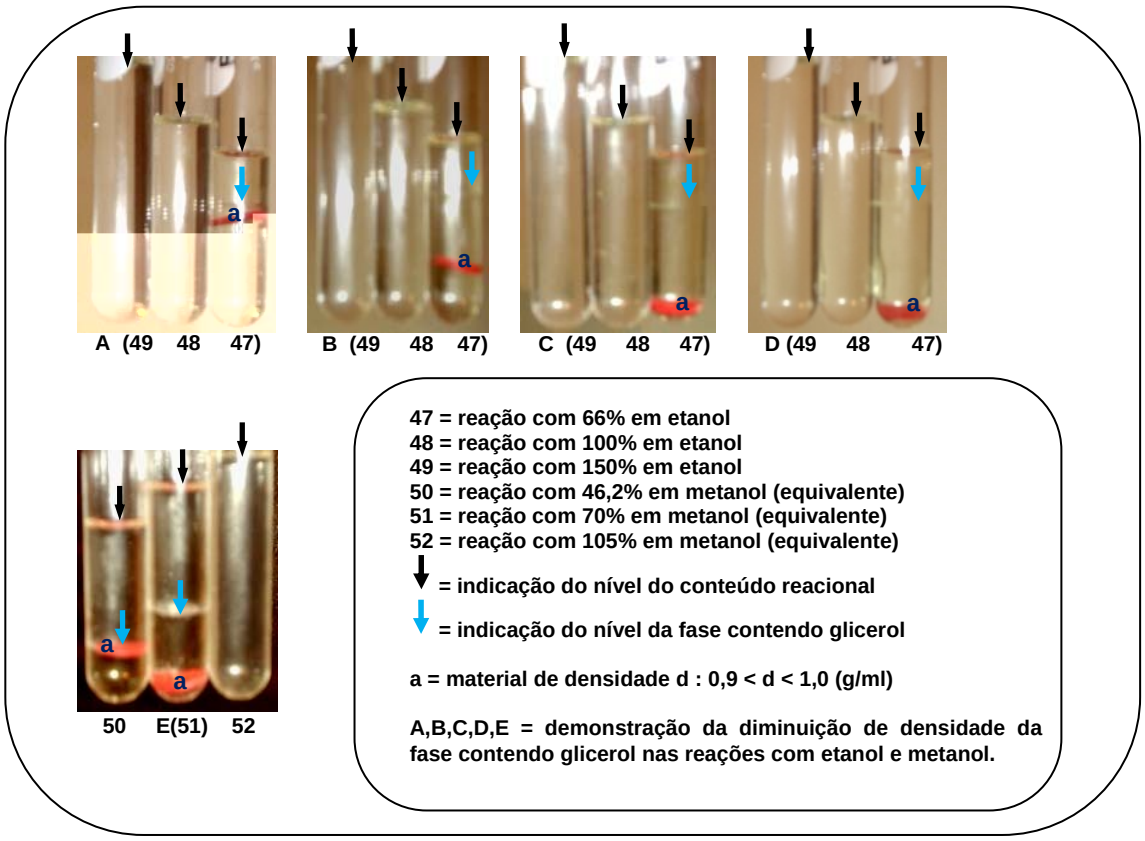


Figura 3.3.1.2-F1: Imagem fotográfica do comportamento das reações de transesterificação de óleos de amêndoas de macaúba utilizando um percentual fixo em massa de KOH e diferentes percentuais de volume de etanol (e metanol equivalente).

Em todos os ensaios realizados com estas quantidades de solventes, tanto para o etanol quanto para o metanol as reações foram consideradas satisfatórias (análise por CCD), apresentando apenas para os casos de 100% e 150% em etanol: 105% em metanol, (reações 48 e 49: 52, respectivamente) a ausência de desequilíbrio de fases. A reação 47 com 66 % em etanol e a reação 51 com 70% em metanol (equivalente) apresentaram uma diminuição de densidade, o que pode ser observado pela utilização do

artifício **a** (material de densidade **d (g/ml)**: 0,9 < d < 1,0). Os desequilíbrios de fases dos sistemas reacionais **50** e **51** foram considerados plenamente satisfatórios em função da altura das colunas líquidas (fase superior contendo ésteres etílicos e fase inferior contendo a glicerina).

3.3.1.3 INFLUÊNCIA DA ACIDEZ NA SEPARAÇÃO ESPONTÂNEA DE FASES GLICERINA-BIODIESEL APÓS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE BÁSICA

As reações de transesterificação com óleos de amêndoas, através de catálise básica em meio homogêneo utilizando etanol, demonstraram-se fortemente influenciadas pela presença de ácidos graxos produzidos quando são utilizadas quantidades superiores à proporção em massa de óleo: etanol: hidróxido igual **3:1: >2,5%** (sobre a massa do óleo). Os AG demonstraram dificultar a separação espontânea de fases biodiesel-glicerina além de diminuírem os rendimentos em ésteres etílicos (biodiesel). Esta situação pode ser ainda mais desfavorável se as amostras de óleos utilizados estiverem com acidez elevada.

O conjunto destas situações, bem como a presença de MG, DG e TG (residuais) nos sistemas reacionais, conseqüentemente, diminuem os rendimentos em ésteres e dificultam o desequilíbrio das fases biodiesel-glicerina.

Em virtude dessas observações determinou-se a influência da acidez, presente nas amostras de óleos de amêndoas, na separação espontânea de fases glicerina-biodiesel após reações de transesterificação por catálise básica em fase homogênea utilizando óleo de amêndoas, etanol e KOH.

A determinação consistiu em utilizar amostras de óleos de amêndoas com diferentes teores de acidez em reações de transesterificação nas mesmas condições experimentais e determinar a influência da acidez, dada em índice de acidez (***i.a.***) na separação espontânea das fases (fase com biodiesel e fase com glicerina). Foram utilizadas amostras de óleos obtidas diretamente após a extração e tratamento, bem como misturas (“Blends”) de massas destes óleos (compreendendo amostras de alta e baixa acidez) obtendo-se uma escala de amostras com valores crescentes em acidez.

3.3.1.3.1 DETERMINAÇÃO DO MELHOR INTERVALO DE ACIDEZ PARA A OCORRÊNCIA DE SEPARAÇÃO ESPONTÂNEA DAS FASES GLICERINA-BIODIESEL

Os resultados da ocorrência de separação espontânea de fases G-B foram avaliados em função da variação da acidez nas amostras de óleos de amêndoas utilizadas em reações de etanólise com hidróxido de potássio (KOH). Os valores de acidez nas amostras de óleos foram determinados com base na metodologia descrita pela AOAC [152], ASTM [153] e MORETTO (1998) [59]. Utilizamos óleos originais, ou seja, sem manipulação da acidez e óleos com acidez manipulada (mistura de óleos de menor acidez com óleos de maior acidez), de maneira a obter amostras de óleos com índice de acidez crescente em intervalos aproximadamente regulares. Os valores das características físico-químicas consideradas, as proporções reacionais utilizadas e as condições experimentais estão descritas na **Tabela 3.3.1.3.1-T1**.

Tabela 3.3.1.3.1-T1: Proporções e condições reacionais utilizadas nos ensaios para a avaliação da influência da acidez nos óleos de amêndoas de macaúba em etanólise com KOH.

Proporções reacionais (mol)			Características dos óleos		Condições reacionais
Óleos de amêndoas	etanol	KOH	Intervalo de índice de acidez nas amostras de óleos	Intervalo de teor de água nas amostras de óleos	
3 1 (mol)	1 4,7(mol)	2,5%			38°C Agitação magnética vigorosa 15 min Sistema fechado Decantação em sistema aberto Monitoramento da decantação: 1, 12, 24 e 48h
Categoria do óleo					
Óleos originais			1,66 – 22,62	350 – 550	
Óleos manipulados			2,08 – 22,12	350 - 550	

O valor de 2,5% em massa percentual de KOH (calculada sobre a massa do óleo) foi escolhido por representar o limite em acréscimo de massa, do referido catalisador, a apresentar reações com resultados satisfatórios.

A **Figura 3.3.1.3.1-F1** apresenta os resultados da ocorrência de separação espontânea dos sistemas reacionais, monitorados durante períodos de 1h, 12h, 24h e 48h.

Para melhor interpretação dos dados, os resultados das separações espontâneas de fases foram correlacionados com os respectivos índices de acidez das amostras de óleos utilizadas e a razão A/a, onde A = (massa de óleos de amêndoas com maior valor de ***i.a.***) e a = (massa de óleos de amêndoas com menor valor de ***i.a.***).

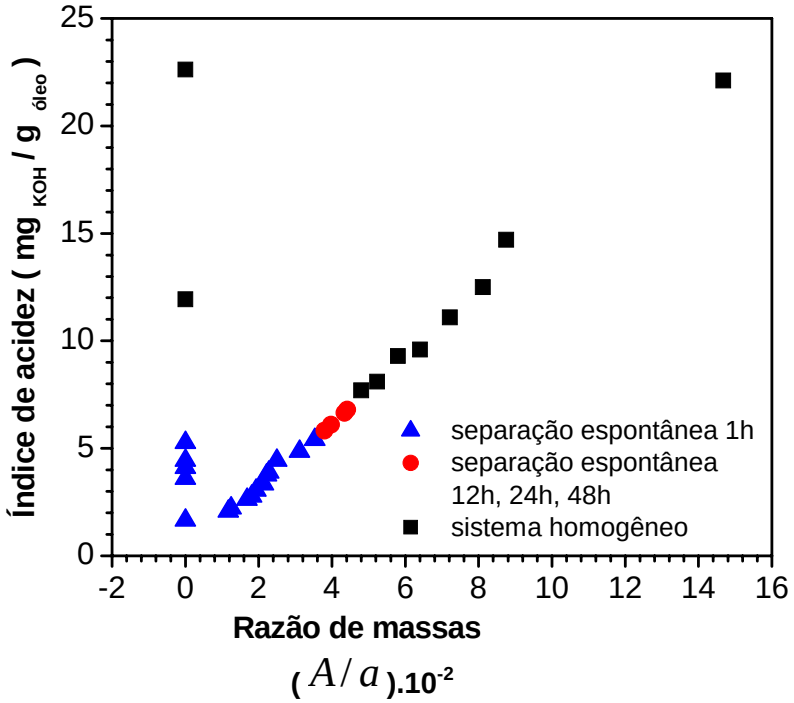


Figura 3.3.1.3.1-F1. Influência do *i.a.* na separação espontânea de fases G-B em função da variação de A /a para reações de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba utilizando KOH.

Conforme os resultados apresentados as reações com óleos de amêndoas originais (com A = 0g) e reações com óleos manipulados, ambas com ***i.a.*** = (1,66 a 5,41) $mg_{KOH}/g_{óleo}$ e A/a (0 a 3,534)10^{-2} apresentaram separação espontânea de fases G-B, com bons rendimentos (volume de G < volume de B) no período de 1h de decantação.

Para as amostras com ***i.a.*** = (5,55 a 6,79) $mg_{KOH}/g_{óleo}$ e A/a = (3,795 a 4,442) 10^{-2}, a separação espontânea de fases G-B iniciou-se em torno de 5 a 7h, ocorrendo decantação lenta de G durante períodos de 12h, 24h e 48h. Amostras com valores de A/a iguais a 0 e no intervalo de (4,8 a 14,68).10^{-2} , bem como ***i.a.*** = (7,41 a 22,62) $mg_{KOH}/g_{óleo}$ não apresentaram separação espontânea de fases nos períodos (1h, 12h, 24h, 48h) de monitoramento.

Para visualizar o conteúdo em ácidos graxos nas amostras de óleos de amêndoas utilizados organizou-se uma seqüência de alíquotas das amostras manipuladas para análise por cromatografia de camada delgada (CCD).

A verificação qualitativa dos conteúdos de acidez de amostras de óleos utilizados nestes ensaios pode melhor ser visualizada na **Figura 3.3.1.3.1-F2.**

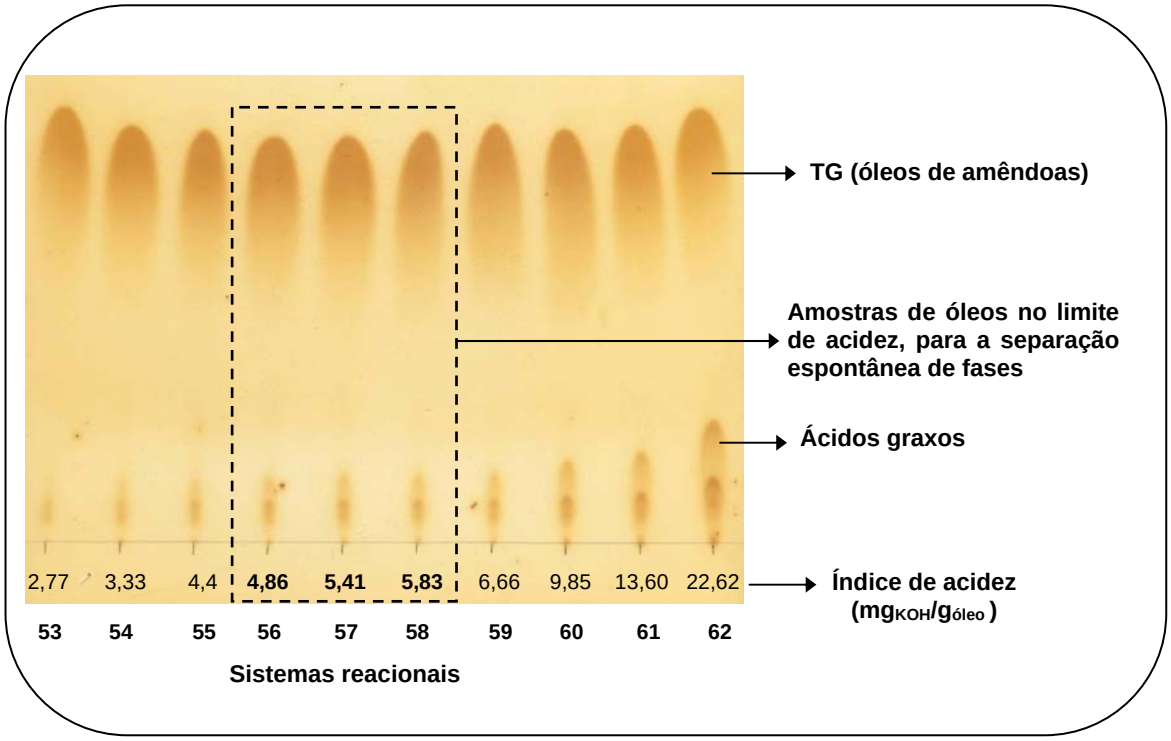


Figura 3.3.1.3.1-F2 Verificação dos valores crescentes em acidez nas amostras de óleos de amêndoas de macaúba manipulados.

Concluímos que, para as reações de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba utilizando-se hidróxidos, torna-se primordial a análise das características de acidez e teores de água presentes nas amostras, uma vez que, estas estão diretamente correlacionadas com ácidos graxos presentes nas amostras (ou produzidos durante a reação de transesterificação).

Os trabalhos realizados para a determinação dos limites de acidez (nas amostras de óleos) dos quais podem ser esperadas as respectivas separações espontâneas de fases G-B, são dados que podem ser utilizados com bons resultados em aplicações industriais, ou seja, podem ser feitas diluições com quantidades conhecidas (calculadas) maiores de volumes de óleos de elevada acidez (amostras consideradas reprovadas para a etanólise básica) com óleos de baixa acidez, até o limite de acidez desejável, evitando-se um possível descarte do material ou redirecionamento de sua aplicação, em função de sua elevada acidez.

3.3.1.3.2 CORRELAÇÃO DOS RENDIMENTOS EM VOLUMES DAS FASES (FASE COM GLICERINA E FASE COM BIODIESEL) E OS INTERVALOS DE ÍNDICE DE ACIDEZ NAS AMOSTRAS DE ÓLEOS DE AMÊNDOAS DE MACAÚBA

Depois de monitorar, por 48h, a separação espontânea das fases G-B, das reações com óleos originais e óleos manipulados, os resultados em volume das fases líquidas foram correlacionados com os respectivos intervalos de valores de índice de acidez nas amostras de óleos.

Os valores (**valor mínimo - valor máximo)** dos resultados estão organizados e descritos na **Tabela 3.3.1.3.2-T1**.

Tabela 3.3.1.3.2-T1: Percentuais em volume de glicerina decantada em relação a *i* e períodos de monitoramento.

Índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{óleo}$)	Percentual (%) em volume de glicerina decantada no intervalo de tempo							
	1h (sistema aberto)		12h (sistema aberto)		24h (sistema aberto)		48h (sistema aberto)	
	B	G	B	G	B	G	B	G
[1,66 ; 4,16]	79,1	20,5						
[4,44 ; 4,85]	69,5	29,21						
[4,99 ; 5,41]	68,02	31,43						
[5,55 ; 6,24]			27,1	72,41	36,0	63,38	69,0	30,1
[6,38 ; 6,79]			23,2	76,02	29,8	69,96	69,0	30,0
[7,41 ; 22,6]	-	-	-	-	-	-	-	-

De acordo com os resultados as amostras (em sistemas fechados e sistemas abertos) com valores de ***i.a.*** próximos a 5,41 $mg_{KOH}/g_{óleo}$ apresentaram separação espontânea de fases G-B com rendimentos satisfatórios em volumes máximos de fases decantadas (68,02% em fase com B e 31,43% em fase com glicerol) em 1h. Amostras com ***i.a.*** compreendidos entre 5,55 $mg_{KOH}/g_{óleo}$ a 6,79 $mg_{KOH}/g_{óleo}$ não apresentaram separação espontânea (em sistemas fechados) nos períodos monitorados, mas em sistema aberto apresentaram resultados satisfatórios de separação (69% em fase com B e 30% em fase com glicerol) apenas no período de 48h decantação.

Nos ensaios que permaneceram por 12h à 48h em monitoramento em sistemas abertos, notou-se uma redução (3 a 4)% em volume, por evaporação gradativa natural do

solvente (álcool etílico). Concluímos que este pequeno percentual em volume de solvente evaporado foi o responsável pela ocorrência dos desequilíbrios de fases. Em amostras com ***i.a.*** superior a **7,41** $mg_{KOH}/g_{óleo}$ nem mesmo esta evaporação natural do solvente foi o suficiente para "quebrar" o equilíbrio do sistema, conseqüentemente, as interações dos **AG** (presentes nas amostras de óleos e produzidos na reação com hidróxidos) com **TG**, **MG**, **DG** e **G** foram suficientes para manter o sistema homogêneo.

3.3.1.3.3 CORREÇÃO DA ACIDEZ NAS AMOSTRAS DE ÓLEOS PARA PREVER A DECANTAÇÃO ESPONTÂNEA DE FASES G-B: UTILIZAÇÃO DE MODELO TEÓRICO

Avaliando os resultados obtidos nos ensaios para a verificação da influência da acidez nas amostras de óleos de amêndoas de macaúba, na decantação espontânea das fases biodiesel-glicerina após etanólise em meio básico (com hidróxidos: KOH), resolvemos desenvolver um modelo teórico que pudesse prever, com bons resultados, se o biodiesel e a glicerina produzidos a partir das amostras de óleos (com as características já descritas) irão decantar espontaneamente (ou não) em período de 1h em função do índice de acidez presente nestas amostras. Os dados foram trabalhados em termos de volume de solução alcalina (KOH ou NaOH) utilizada para titular a amostra (em alíquota) e dos respectivos volumes de óleos utilizados nas reações.

A finalidade do modelo desenvolvido foi idealizada em função de sua aplicação em escala industrial, ou seja, de acordo com as grandezas físicas envolvidas podem-se manipular amostras de óleos com elevados valores de acidez com amostras de óleos com reduzidos valores de acidez até que a mistura possa estar em condições de ser utilizada com perspectivas satisfatórias, em termos de separação espontânea de fases.

Os modelos desenvolvidos podem ser aplicados de uma forma geral, ou baseados nos resultados obtidos com os óleos de amêndoas de macaúba nas condições já descritas.

As **Equações 1, 2, 3, 4, 5** e **6** apresentam os diferentes modelos teóricos desenvolvidos.

$$A^2 = \left(\frac{V_a - V}{V - V_A}\right)^2 \int 2a\,da \text{, para: } V_a < V < V_A \text{ e } V - V_A \neq 0 \quad \textbf{(1)}$$

$$A = a\left(\frac{V_a - V}{V - V_A}\right) \text{, para: } V_a < V < V_A \text{ e } V - V_A \neq 0 \quad \textbf{(2)}$$

$$a = A\left(\frac{V - V_A}{V_a - V}\right) \text{, para: } V_a < V < V_A \text{ e } V_a - V \neq 0 \quad \textbf{(3)}$$

$$A^2 = \left(\frac{i_a - i}{i - i_A}\right)^2 \int 2a\,da \text{, para: } i_a < i < i_A \text{ e } i_a - i \neq 0 \quad \textbf{(4)}$$

$$A = a\left(\frac{i_a - i}{i - i_A}\right) \text{, para: } i_a < i < i_A \text{ e } i_a - i \neq 0 \quad \textbf{(5)}$$

$$a = A\left(\frac{i - i_A}{i_a - i}\right) \text{, para: } i_a < i < i_A \text{ e } i_a - i \neq 0 \quad \textbf{(6)}$$

Onde:

A = massa de amostra de óleo de maior ***i.a.***

a = massa de amostra de óleo de menor ***i.a.***

V_a = volume (mL) de solução alcalina consumida na titulação da amostra (alíquota m) do óleo de menor acidez

V = volume (mL) de solução alcalina consumida pela amostra (alíquota m) do óleo ou da mistura de óleos acidez no limite de acidez para a ocorrência de desequilíbrio de fases

V_A = volume (mL) de solução alcalina consumida na titulação da amostra (alíquota m) do óleo de maior acidez

i_a = ***i.a.*** do óleo de menor acidez

i = ***i.a.*** do óleo ou da mistura de óleos com acidez no limite de decantação espontânea

i_A = ***i.a.*** do óleo de maior acidez

Alíquota m = para a aplicação dos modelos teóricos utilizando os volumes de solução alcalina consumida na titulação, alíquotas das amostras dos óleos devem possuir aproximadamente os mesmos valores em massa.

Considerando-se as condições reacionais e os resultados do presente trabalho, os valores encontrados podem ser substituídos em qualquer um dos modelos teóricos desenvolvidos, uma vez que, todos os termos da equação fazem parte de um mesmo desenvolvimento matemático. As **Equações 7** e **8** apresentam os modelos equacionais **3** e **6** com os valores experimentais dos limites de acidez, para óleos de amêndoas de macaúba, determinados no presente trabalho.

Os valores de **1,9 (aproximação satisfatória de 1,95)** e **5 (arredondamento satisfatório de 5,41)** correspondem respectivamente aos valores do volume (ml) de solução alcalina gasta para titular a amostra e o índice de acidez ($mg_{KOH}/g_{óleo}$) do óleo de amêndoas com acidez adotados como próximos do limite para a **não ocorrência** de separação espontânea de fases B-G em etanólise destes óleos com KOH, desde que sejam mantidas as características, quantidades e condições reacionais já descritas no presente trabalho.

$$a = A\left(\frac{1,9 - V_A}{V_a - 1,9}\right) \text{, para: } V_a < 1,9 < V_A \text{ e } V_a - 1,9 \neq 0 \qquad \textbf{(7)}$$

$$a = A\left(\frac{5 - i_A}{i_a - 5}\right) \text{, para: } i_a < 5 < i_A \text{ e } i_a - 5 \neq 0 \qquad \textbf{(8)}$$

Para verificar se os valores em acidez (distribuída nas amostras manipuladas) estavam sendo correlacionados de maneira satisfatória dentro do modelo teórico, os resultados dos ensaios (em termos de volume de solução alcalina consumida na titulação das amostras de óleos) foram comparados com volumes que podem ser teoricamente previstos no modelo teórico. De acordo com o modelo, pode-se calcular a massa de óleo de menor acidez que deve ser adicionada à massa de óleo de maior acidez, para que ocorra a separação espontânea de fases G-B, em 1h, após reações de transesterificação, via catalise alcalina.

A correlação linear dos resultados (valores plotados) demonstra a possibilidade de previsão da separação espontânea de fases G-B, pelo controle de massas das amostras de óleos com diferentes teores de acidez, mediante os resultados obtidos na titulação das amostras **(Figura 3.3.1.3.3-F1)**.

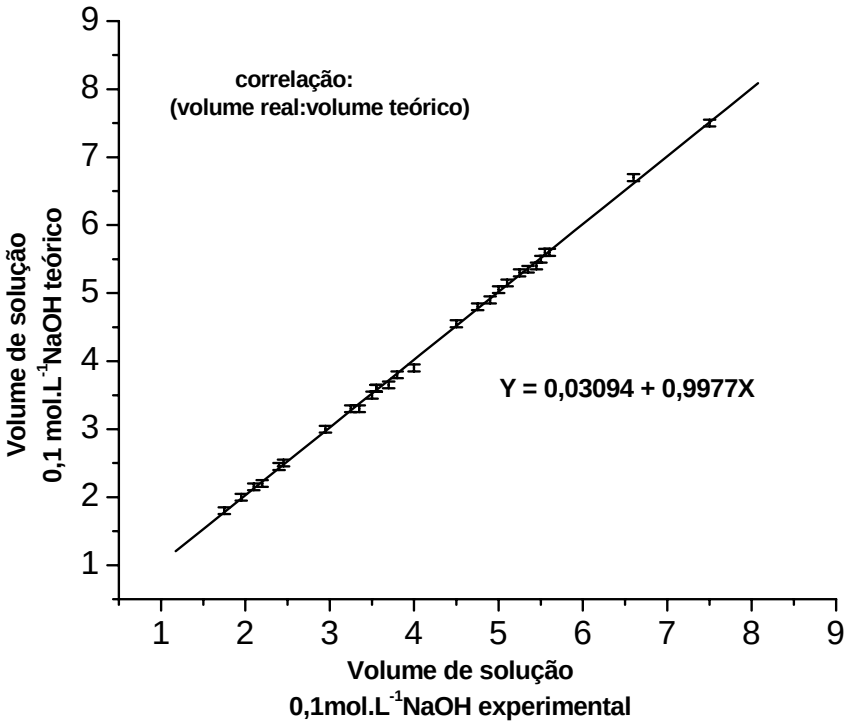


Figura 3.3.1.3.3-F1: Correlação dos volumes de solução alcalina consumida na titulação das amostras de óleos de amêndoas de macaúba (volume que pode ser previsto pelo modelo teórico em função do volume real (experimental)).

3.3.1.3.4 VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS TEORES DE ACIDEZ NOS RENDIMENTOS REACIONAIS (ÉSTERES ETÍLICOS) EM ETANÓLISE DE ÓLEOS DE AMÊNDOAS DE MACAÚBA COM KOH

Para verificação da influência dos teores de acidez (dados em índice de acidez) das amostras de óleos de amêndoas de macaúba nos rendimentos das reações de etanólise com KOH realizou-se a análise quantitativa (por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-CLAE) de ésteres totais em amostras retiradas dos sistemas reacionais após o período de tempo determinado para ocorrência da reação de transesterificação. Para verificação dos rendimentos em ésteres totais retirou-se o excesso de solvente das amostras através de redução de pressão. Construímos uma curva de calibração com 6 pontos (usando

tricaprilina como padrão interno) e dados lineares : $y = 0,05667 + 9,87289x$, $R^2 = 0,99912$ os quais foram utilizados para a determinação dos rendimentos percentuais das reações.

Os rendimentos foram verificados nos sistemas reacionais (etanólise de óleos de amêndoas com KOH) com quantidades de reagentes e condições reacionais descritas no **item 3.3.1.3.1**, para amostras de óleos com índices de acidez (em $mg_{KOH}/g_{ÒLEO}$) de 3,33; 4,44; 4,86; 5,41; 5,83; 6,66; 13,6 e 22,62. Os rendimentos (determinados por HPLC (CLAE) em ésteres, verificados respectivamente para estes sistemas reacionais foram de : 82,45%; 79,85%; 79,34%; 78,59%; 72,03%; 71,94: 53,8% e 39,9%. Os valores de índice de acidez correlacionados com os rendimentos em ésteres etílicos estão descritos na **Figura 3.3.1.3.4-F1**. Os cromatogramas destes ensaios estão descritos no **ANEXO II**.

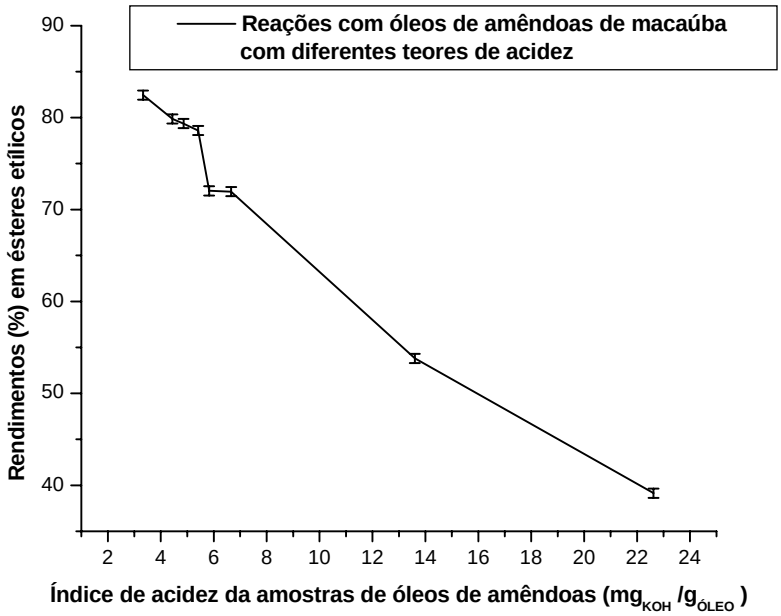


Figura 3.3.1.3.4-F1: Valores de índice de acidez nas amostras de misturas de óleos de amêndoas de macaúba e os respectivos rendimentos em ésteres etílicos através de etanólise com KOH.

Conforme os resultados, concluímos que a análise da acidez (bem como os teores de água ou outros compostos que podem gerar a formação de compostos ácidos) presente nas amostras de óleos a serem utilizados em reações de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba através de catálise com KOH é fundamental para que possam ser obtidos rendimentos satisfatórios em ésteres etílicos uma vez que, conforme os aumentos da acidez nas respectivas amostras diminuem os rendimentos finais em ésteres totais.

3.3.2 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA EM MEIO HOMOGÊNEO

As reações de esterificação/transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo foram realizadas com óleos extraídos do mesocarpo, com teores de água de 650-700 ppm e índice de acidez $30mg_{KOH}/g_{óleo}$. Nas reações foram utilizadas as quantidades de óleos: álcool: catalisadores respectivamente proporcionais a 1: 1: 3% (baseada em dados realizados com óleos de palma, conforme descrito em patente de Chavanne) [89] com temperatura controlada a 90 °C e em sistema de refluxo. O percentual de 3% em massa de catalisador foi baseada em ácido sulfúrico e aplicada em equivalência molar para as reações com HCl. Os catalisadores utilizados foram o ácido sulfúrico (H_2SO_4- P.A.) e o ácido clorídrico (HCl-35%), sendo as reações monitoradas respectivamente por períodos de 1 em 1h até que se pudessem obter resultados de conversões satisfatórias.

Os comportamentos das reações foram monitorados por CCD (descritos na **Figura 3.3.2-F1**) e os rendimentos reacionais (por GC-MS) utilizando integração eletrônica e técnica de normalização de área (observada por cromatograma – GC) e análise qualitativa por MS. Em ambos os resultados as reações foram consideradas satisfatórias apenas em períodos entre 6-10h reacionais. Embora a acidez apresentada nas amostras de óleos do mesocarpo esteja bastante elevada, as reações de etanólise e metanólise em meio homogêneo ácido apresentaram-se eficientes para a conversão dos destes óleos de macaúba em biodiesel (ésteres etílicos e ésteres metílicos).

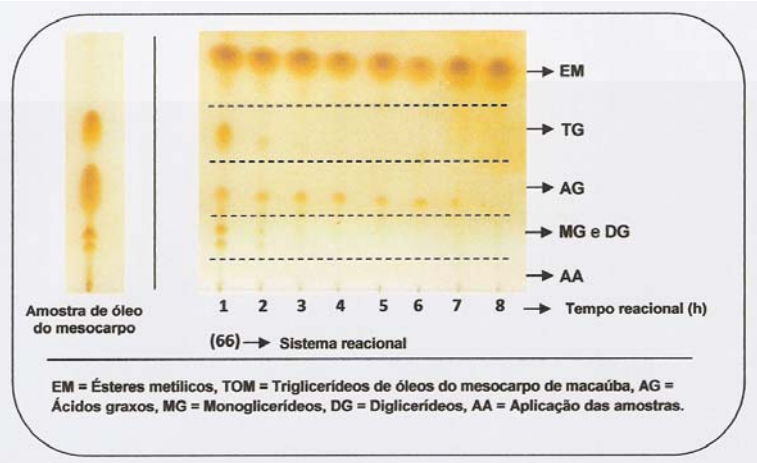


Figura 3.3.2-F1: CCD para o monitoramento de reações com óleos de mesocarpo de macaúba em metanólise com HCl.

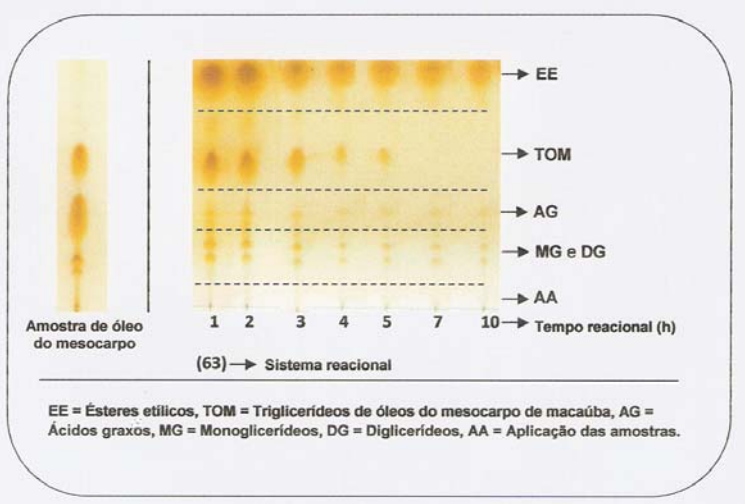


Figura 3.3.2-F2: CCD para o monitoramento de reações com óleos de mesocarpo de macaúba com H_2SO_4.

3.3.2.1 AVALIAÇÃO DOS RENDIMENTOS NOS PROCESSOS OPERACIONAIS (REFINO DOS ÉSTERES)

Os ésteres de macaúba obtidos por catálise ácida em meio homogêneo foram neutralizados com solução alcólica hidróxido de potássio, submetidos a processos de lavagens sucessivas com 20% em volume de água. Os rendimentos reacionais foram determinados por CG-MS e ^{1}HRMN **(dados dos espectros em ANEXO II)** e os rendimentos operacionais por percentuais determinados a partir do balanço de massas iniciais de óleos e massas de biodiesel final. Os valores dos rendimentos para estas reações estão descritos na **Tabela 3.3.2.1-T1.**

Tabela 3.3.2.1-T1: Rendimentos reacionais e operacionais verificados nas reações de alcólise de óleo de mesocarpo de macaúba com HCl e H_2SO_4.

Sistema reacional	Proporção (em massa) óleos : Álcool	Catalisador	Rendimento Reacional (%)	Rendimento operacional (%)
64	1 :1 (Metanol)	H_2SO_4	95	71
66		HCl	98	70
63	1:1 (Etanol)	H_2SO_4	94	70
65		HCl	98	69

Conforme os resultados, a alcoólise ácida dos óleos extraídos do mesocarpo dos frutos de macaúba pode ser realizada com bons rendimentos reacionais (94-98%) e operacionais (~70%).

3.3.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO/TRANSESTERIFICAÇÃO ATRAVES DE CATÁLISE HETEROGÊNEA

Com a finalidade de acrescentar (aos dados apresentados no presente trabalho) e priorizar (ainda mais), a valorização da área de produção de biodiesel bem como as iniciativas de preservação desta importante planta oleaginosa para obtenção de óleos que servirão para a produção de biodiesel (ésteres metílicos e ésteres etílicos), foram realizados ensaios experimentais com reações de alcoólise com óleos de amêndoas e óleos de mesocarpo utilizando catalisadores inéditos (ainda não descritos na literatura) e inovadores para as reações de esterificação e transesterificação dos óleos de macaúba.

Os catalisadores utilizados foram: cloreto de cobre II ($CuCl_2$) e pentóxido de vanádio (V_2O_5). As reações foram efetivadas em alcoólise heterogênea, conforme descrito em experimentos e métodos e também baseado em alguns dados, em trabalho (para

reações de esterificação/transesterificação através de catálise heterogênea com óxidos e sais de metais de transição em fase sólida) descrito por Dabdoub e Bortoleto (2005) [145].

Descrições de alcoólise heterogênea podem ser verificadas em trabalhos de Khan (2002), Gramados et. al.(2007), Macedo et. al.(2006), Hong et. al.(2005). [152-154]

As reações foram acompanhadas com CCD e os resultados dos rendimentos reacionais foram determinados por GC-MS e ^{1}HRMN. Nestas reações foram avaliadas conversões de amostras de óleos de mesocarpo com elevados teores de acidez e água.

Os rendimentos reacionais foram determinados (por GC-MS) utilizando-se integração eletrônica e técnica de normalização de área (observada por cromatograma – GC) e análise qualitativa por MS.

As reações com cloreto de cobre II apresentaram rendimentos em ésteres (etílicos e metílicos) de macaúba significativos (superiores a 99%) para os sistemas reacionais com óleos de amêndoas com uma única etapa racional em 9h de reação. Para as reações com óleos do mesocarpo de macaúba houve a necessidade de um segundo processo reacional com acréscimo de 0,4% de catalisador. Embora tenha sido necessário, este acréscimo de catalisador, os rendimentos nestes sistemas reacionais também foram significativos (superiores a 99%) uma vez, consideradas as condições de degradação em que se encontravam estes óleos, verificada pelos valores de índice de acidez. As reações com pentóxido de vanádio (V_2O_5) apresentaram rendimentos, em ésteres (etílicos e metílicos) de macaúba, significativos (superiores a 99%) para (ambos) os sistemas reacionais com óleos de amêndoas em 25h e sistemas reacionais com óleos de mesocarpo em 20 + 10h (em segunda etapa de transesterificação).

As quantidades reacionais (para óleos de macaúba, álcool e catalisador) bem como as condições experimentais para as reações com cloreto de cobre II e pentóxido de vanádio e os rendimentos (calculado por integração eletrônica e normalização de área observada em cromatograma-GC e análise qualitativa por MS) estão descritas nas **Tabelas 3.3.3-T1** e **3.3.3-T2**.

Tabela 3.3.3-T1: Proporções e condições dos sistemas reacionais realizados com cloreto de cobre II.

(Sistema reacional) Óleo de macaúba	i.a. $mg_{KOH}/g_{ÓLEO}$	Teor de água ppm	Proporcões em massa			Tempo reacional	Rendimento reacional %	Condições reacionais
			Óleo	álcool	$CuCl_2$			
								Sistema de refluxo
(**67.1**) Amêndoas	5,5	350	1	0,8 (metanol)	4%	9h	99,1	Agitação magnética vigorosa
(**67.2**) Amêndoas	5,5	350	1	0,8 (etanol)	4%	9h	99,4	1kg/cm^2 85°C
(**68.1**) Mesocarpo	85,5	2500	1	0,8 (metanol)	4%	1° etapa 15h 2° etapa 5h	91 99,5	
(**68.1**) Mesocarpo	85,5	2500	1	0,8 (etanol)	4%	1° etapa 15h 2° etapa 5h	90 99,2	

Tabela 3.3.3-T2: Proporções e condições dos sistemas reacionais realizados com pentóxido de vanádio.

(Sistema reacional) Óleo de macaúba	i.a. $mg_{KOH}/g_{ÓLEO}$	Teor de água ppm	Proporções em massa			Tempo reacional	Rendimento reacional %	Condições reacionais
			Óleo	álcool	V_2O_5			
								Sistema de refluxo
(**69.1**) Amêndoas	5,5	350	1	1 (metanol)	5%	25h	99,4	Agitação magnética vigorosa
(**69.2**) Amêndoas	5,5	350	1	1 (etanol)	5%	25h	99,5	1kg/cm^2 85°C
(**70.1**) Mesocarpo	85,5	2500	1	1(metanol)	5%	1° etapa 20h 2° etapa 10h	92.5 99	
(**70.2**) Mesocarpo	85,5	2500	1	1(etanol)	5%	1° etapa 20h 2° etapa 10h	90 99	

Conforme os resultados, usando cloreto de cobre II ($CuCl_2$) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) como catalisador, a presença de ácidos graxos nos óleos utilizados não interfere na reação de transesterificação e podem ser retirados do biodiesel por decantação junto com a glicerina após a remoção (por evaporação ou destilação) do álcool utilizado. O fato de não ser necessário processar previamente os óleos vegetais para eliminar os ácidos graxos livres ou outras impurezas, é uma grande vantagem sobre outras técnicas do estado da arte, uma vez que em outros processos, os ácidos graxos se presentes, provocam emulsão, pois são transformados em sabão.

O processo de separação por decantação, induzida pela remoção do álcool em excesso, se reveste de especial importância, pois aliado a uma transformação total dos triglicerídeos presentes (mesmo na presença de ácidos carboxílicos livres), permite a separação dos ésteres em uma fase superior e glicerina/ácidos graxos em uma fase inferior, e ainda garante a reutilização do álcool no processo. A separação dos ácidos graxos da fase superior que contém os ésteres não precisou da ação de nenhum processo químico ou de alguma operação química ou física adicional.

Após as etapas de remoção do catalisador (filtração simples ou auxiliada pela ação de agentes de adsorção), evaporação do álcool e a separação da glicerina, a etapa seguinte é a remoção de qualquer intermediário formado que possa ser considerado um contaminante, como e o caso de monoglicerídeos e diglicerídeos. Neste sentido, a presente invenção propõe que seja aplicada quando necessário, uma segunda reação de transesterificação, após a etapa de separação de fases, para que os ésteres etílicos ou metílicos (ou de outro álcool que tenha sido utilizado) possam ser considerados aptos ao uso como combustível atendendo as especificações européias (EN 14214), americanas (ASTM 6751) ou brasileiras (ANP). Estes resultados e procedimentos com $CuCl_2$ e V_2O_5 também foram realizados em nosso laboratório de pesquisa, utilizando outros óleos e todos os trabalhos e resultados foram patenteados (dados do depósito das patentes em **ANEXO**).

3.4 OBTENÇÕES DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE MACAÚBA (MÉTODO "IN SITU": TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA COM UTILIZAÇÃO DIRETA DAS AMÊNDOAS)

A obtenção de biodiesel "*in situ*", ou seja, através de reações de transesterificação de óleos vegetais com utilização direta das sementes oleaginosas, é geralmente realizada através de catálise ácida. Alguns trabalhos recentemente realizados com sementes verdes

de canola foram descritos por Dalai e colaboradores (2006) utilizando, porém catalise alcalina [125].

Os ensaios experimentais com as amêndoas de macaúba (previamente desidratadas) possibilitaram a obtenção de ésteres etílicos e metílicos "*in situ"* através de catálise alcalina, usando KOH como catalisador, sem a necessidade de extração prévia do óleo, economizando tempo e etapas do processo.

A transesterificação "*in situ"*, utilizando o mesocarpo, mostrou-se inviável, devido à grande quantidade de fibras, que impossibilitaram a agitação no triturador. No caso do uso das amêndoas não foi encontrado dificuldades reacionais, uma vez que as mesmas puderam ser pré-esmagadas.

O fluxograma das etapas realizadas nos procedimentos experimentais está descrito na **Figura 3.4-F1**.

3.4.1 RENDIMENTOS EM MASSA DE BIODIESEL REFINADO E FASE COM GLICERINA

Os valores das médias dos resultados dos ensaios reacionais obtidos com as reações de transesterificação dos óleos de amêndoas por processo "*in situ*" estão descritos na **Tabela 3.4.1-T1.**

Tabela 3.4.1-T1: correlação das proporções reacionais, rendimentos reacionais e operacionais dos ésteres (biodiesel) obtidos nas reações de transesterificação (metanólise e etanólise, com KOH) de óleos de macaúba utilizando-se diretamente as amêndoas.

Proporções reacionais				Rendimentos					
Proporção em massa de amêndoas	Proporção em massa de álcool		Percentual (%) em massa de KOH	Rendimentos (ésteres)		Rendimentos operacionais (biodiesel)[a]		Percentual em volume de fase com glicerina	
	Metanol	Etanol		Metílicos	Etílicos	Metílicos	Etílicos	Reações metílicas	Reações etílicas
1	0,28		5	92		70		24	
1		0,4	5		95		65		37

[a] Os valores dos rendimentos operacionais foram calculados mediante a comparação dos percentuais de massas reais (obtidos nos ensaios experimentais) e os percentuais em óleos obtidos conforme os procedimentos de extração descritos.

Os rendimentos quantitativos foram determinados utilizando-se integração eletrônica e técnica de normalização de área (observada por cromatograma – GC) e análise qualitativa por MS.

Conforme os resultados os rendimentos reacionais foram considerados plenamente satisfatórios com 92% e 95% de ésteres etílicos e ésteres metílicos respectivamente. Os rendimentos operacionais foram determinados pela comparação das massas em biodiesel obtido com os teores de óleos verificados com os processos de extração. Os percentuais reais em massa de biodiesel obtido e massa inicial de amêndoas utilizadas foram de 36,15% em biodiesel metílico e 31,96% em biodiesel etílico, porém considerando-se os teores (51,62% em massa) em óleos contidos nas amêndoas de macaúba os rendimentos em biodiesel foram também considerados satisfatórios com valores de 70% e 65% em massa respectivamente de biodiesel metílico e etílico refinados. Os percentuais da fase com glicerina demonstraram-se mais concentrados nas reações com metanol (24% em volume) do que com etanol (37%), o que sugerimos para explicação, a possibilidade de diferenças de acidez contida nas amêndoas.

3.4.2 O BIODIESEL E OS "DOZE PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE"

Inovações compatíveis com um ambiente saudável e desenvolvimento sustentável começaram a serem produzidas e aperfeiçoadas por pesquisadores de diferentes ramos das Ciências. Neste enfoque, os projetos desenvolvidos pelas Ciências Químicas passaram a ser repensados, enquanto se buscava o estabelecimento do equilíbrio entre os custos, os lucros, o tempo e a segurança nas atividades científicas, em uma tentativa de garantir o bem estar e a preservação dos recursos naturais através de gerações futuras. Assim nasceu a Química Verde [129,130].

A Química verde pode ser definida como sendo a utilização de técnicas químicas e metodologias que diminui ou eliminam o uso ou geração de solventes, reagentes ou produtos e subprodutos que são prejudiciais para a saúde humana ou para o meio ambiente [131,132,133]. Este conceito não é uma novidade em aplicações industriais, especialmente em países com emissão de poluente rigorosamente controlada [134]. De uma forma ou de outra, os Princípios da Química Verde vem sendo difundidos em diferentes locais de estudos abrangendo centros de pesquisa e de educação [135].

A Química Verde ou Química Sustentável foi introduzida (a mais de 10 anos) nos Estados Unidos da América pela Agência de Proteção Ambiental em co-operação com a Sociedade Americana de Química e o Instituto de Química Verde. Em 1996 o Prêmio de Química Verde foi criado nos Estados Unidos para honrar as corporações participativas [136].

Desde então, outros prêmios seguiram na Europa, Japão e os Estados Unidos para motivar Indústria e investigadores de Universidades a desenvolverem tecnologias que aplicassem princípios de Química Verdes.

Na Europa, a Sociedade Real de Química, estabeleceu no Reino Unido que a Química Verde premiaria em 2001 as companhias e investigadores que desenvolvem processos de química, produtos e serviços que contribuíssem de forma a tornar o ambiente mais limpo, mais saudável e mais sustentável. Além disso, a Sociedade Real de Química criou a Rede de Química Verde com o objetivo de promover a consciência e a facilitar a educação, treinamento e prática de Química Verde nas indústrias, academias e escolas [137].

Os Doze Princípios de Química Verde

Anastas e Wamer [138] desenvolveram os Doze Princípios de Química Verde para ajudar a avaliar como considerar verde uma substância química, uma reação ou um processo.

A obtenção de biodiesel etílico pelo método *in situ*, ou seja, utilizando diretamente as sementes oleaginosas, cumpre de forma satisfatória os Doze Princípios da Química Verde, como descrito abaixo [138]:

1. Prevenção: É melhor prevenir evitando desperdícios (formação de efluentes) que tratar ou limpar os desperdícios depois que sejam formados. Na obtenção de biodiesel etílico por método *in situ* verifica-se o total aproveitamento da matéria prima, sem provocar desperdício. Todo o óleo presente nas sementes oleaginosas utilizadas no desenvolvimento do presente trabalho (amendoim-*Hypoganea de arachis*), mamona (*Communis de ricinus L*.), nozes brasileiras (*Excelsa de bertholletia H. B. K*.) e macaúba (*Acrocomia aculeata*) foi consumido durante o processo reacional. O excesso de etanol foi recuperado através de destilação. Os catalisadores foram transformados em sais de potássio que podem ser usados como fertilizantes ou fonte de fertilizantes. A água do processo de lavagem pode ser misturada com a glicerina para ser destilada e **reutilizada** no processo de lavagem.

2. Eficiência atômica: Devem ser projetados métodos sintéticos, ou de produção, para maximizar a incorporação, no produto final, de todos os materiais usados no processo no produto final.

A obtenção de biodiesel etílico ocorre com significativa eficiência atômica. Todos os reagentes estão incorporados nos produtos finais (biodiesel e glicerina). O excesso de etanol utilizado como solvente pode ser completamente recuperado. O uso de etanol em excesso é necessário para aumentar a superfície de contato entre os reagentes durante a transesterificação, em conseqüência da grande quantidade de massa residual contida nas sementes e frutos e que não sofrem transesterificação. O etanol em excesso também age como solvente para a extração do biodiesel e o do glicerol em meio ao resíduo sólido.

3. Síntese de segurança: Onde quer que se projetem metodologias praticáveis ou sintéticas usar e gerar substâncias que possuam a mínima ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente. Na produção de biodiesel etílico utiliza-se o etanol como reagente e solvente. O etanol é uma substância que além de ser renovável possui reduzida toxicidade, diferentemente do metanol, que é um composto tóxico derivado de

fontes fósseis, freqüentemente usados no nosso processo de produção comercial e industrial de biodiesel na Europa e nos Estados Unidos. Neste caso o metanol é substituído por etanol, que também tem um ponto de fulgor mais elevado e ode ser considerado um solvente e reagente renovável, por ser derivado em geral de milho ou cana-de-açúcar, fatos que fazem o processo mais seguro.

4. Desenvolvimento de Produtos seguros: Devem ser projetados produtos químicos para preservar a eficácia de função enquanto se reduz a toxicidade.

O biodiesel etílico, e até mesmo os combustíveis de biodiesel metílico, ambos são limpos e biodegradáveis. A utilização de etanol (reduzida toxicidade), ao invés de metanol (elevada toxicidade) garante a prática de procedimentos mais seguros, enquanto a eficácia do produto como combustível é preservada.

5. Uso de Solventes e Auxiliares Seguros: O uso de substâncias auxiliares (por exemplo: solventes, agentes de separação, etc.) devem ser desnecessárias sempre que possível e inócuas quando usadas. A substituição de metanol por etanol garante o uso de um solvente seguro que também pode ser recuperado e reutilizado. Embora o uso de excesso de álcool como solvente não é eliminado, a utilização de etanol é inócua quando comparado ao uso de metanol. O volume de etanol utilizado em processo "*in situ*" é dobro do volume geralmente utilizado em transformações convencionais de um óleo vegetal em biodiesel, porém, esta desvantagem aparente, pode ser considerada como uma vantagem adicional do processo descrito aqui porque o uso de hexano como solvente de extração para obter o óleo vegetal é eliminado.

6. Procura de Eficiência de Energia: Devem ser reconhecidas exigências de energia, para os impactos ambientais e econômicos, devendo-se serem minimizadas. Devem ser administrados métodos sintéticos à temperatura e pressão ambientes. O processo desenvolvido aqui é administrado à temperatura e pressão ambientes.

A energia libertada (processo exotérmico) na produção do etóxido de potássio intermediário pode ser utilizada em outras fases de processo. Da mesma forma, a energia e o calor aplicados no processo, sempre que possível podem ser recuperadas em outras etapas do processo.

7. Uso de Fontes de matéria-prima Renovável: devem ser utilizadas matérias-primas renováveis em lugar das não renováveis sempre que tecnicamente e economicamente prático. Este princípio foi obedecido usando o grão, frutas ou óleo de semente e etanol diretamente, ambos 100% renovável.

8. Evitar a formação de derivados: Devem ser evitados sempre que possível a formação de derivados (proteção/desproteção, modificação temporária de processos físicos/ químicos). No processo de síntese de biodiesel etílico, a transformação é um processo direto, que converte reagente a produtos. Os catalisadores usados foram recuperados na forma de sais (como fosfatos, cloreto ou sulfato) que podem ser usados como fertilizantes agrícolas ou como uma fonte de fertilizante. No caso específico do cloreto de potássio, esta combinação pode ser transformada novamente através de eletrólise em potássio metálico (produzindo etóxido de potássio) ou no hidróxido de potássio, que pode ser utilizado novamente como o catalisador no processo aqui descrito.

9. Catálise: A utilização de reagentes catalíticos (tão seletivo quanto possível) deve ser superior à estequiometria. A reação para o obtenção de biodiesel etílico foi alcançada em processos catalíticos.

10. Produtos de degradação: Os produtos químicos devem ser projetados de forma que, ao término das funções, não persistam no ambiente e em produtos de degradação inócuos. O biodiesel é um combustível biodegradável e seu processo de produção não cria desperdícios. Embora o reutilização direta do catalisador não tenha sido possível, o hidróxido de potássio foi transformado em KCl durante a etapa de neutralização, podendo ser convertido novamente em hidróxido de potássio através de eletrolise. Alternativamente, a neutralização pode ser feita com ácido sulfúrico H_2SO_4, com formação de sulfato de potássio ou com ácido fosfórico para a formação de fosfato de potássio. Os sais resultantes podem ser recuperados e podem ser usados como fertilizantes agrícolas.

11. Análise em tempo real para prevenir poluentes: As metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas de forma a permitir, em tempo real, que se possa monitorar e controlar o processo antes da formação de substâncias perigosas.

Neste trabalho, o progresso de reação foi monitorado usando cromatografia de camada delgada (CCD) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A formação de subprodutos foi monitorada evitando a geração de desperdícios como líquidos ou efluentes sólidos. A monitoração foi realizada em tempo real, ou seja, durante o desenvolvimento dos processos. Nas etapas de tratamento do biodiesel etílico o pH do sistema foi controlado através de medições na água utilizada na lavagem. No tratamento da glicerina o pH do sistema foi controlado para a desequilíbrio das fases do sistema e os derivados salgados foram sendo retirados por filtração a medida que o solventes foram sendo arrastados por destilação, ambos sais e solventes podem ser posteriormente utilizados.

Os volumes de biodiesel etílico produzido pelos procedimentos descritos foram testados em misturas BXXX (30:70 em volume biodiesel etílico: diesel metropolitano) em motores movidos a diesel convencional com bombas de injeção mecânicas e com injeção “eletrônica cammon rail ”. Os testes foram realizados com vários construtores (empresas) fabricantes de automotores [139] e em todos os casos os resultados de emissões (realizados com os fabricantes) apresentaram uma redução significante no índice de CO_x, hidrocarbonetos e particulados. Estes resultados complementam a concordância com o Princípio 11. [140,141] Outros pontos importantes relativos à prevenção ou redução de poluentes com o uso do biodiesel produzido neste trabalho que precisam ser considerados são:

O potencial de ozônio queimando biodiesel é menor que com diesel: Os potenciais de ozônio em função das emissões de hidrocarboneto observados eram de 67%, com a utilização de biodiesel as medições foram significativamente reduzidas.

As emissões de derivados de enxofres são eliminadas essencialmente com a utilização de biodiesel puro como combustível: As emissões de óxidos de enxofre e sulfatos (componentes principais de chuva ácida) de biodiesel são eliminadas quando comparada ao diesel de petróleo.

Monóxido de carbono: As emissões de monóxido de carbono (CO: um gás venenoso) com a utilização de biodiesel como combustível estão em média 47% abaixo dos valores das correspondentes emissões utilizando-se diesel de petróleo. **Gás carbônico**: O gás carbônico emitido durante a queima de biodiesel etílico é totalmente reabsorvido pelos vegetais nos processos fotossintetizantes.

Material particulado: Os materiais particulados são considerados de elevada periculosidade para a saúde humana. As emissões de particulados utilizando o biodiesel como combustível são de aproximadamente 47% a menos que os particulados emitidos com a utilização do diesel.

Hidrocarbonetos: As emissões de hidrocarbonetos totais (um fator que contribui à formação localizada de fumaça e ozônio) estão em média 67% abaixo para o biodiesel do que para o combustível de diesel.

Óxidos de nitrogênio (NO_x): Emissões de NO_x (um segundo fator que contribui para a formação localizada de smog -fumaça de ozônio) de biodiesel puro (100%) aumentam em média de 10%. Porém, a ausência de enxofre no biodiesel permite o uso de tecnologias para o controle do NO_x que não podem ser usadas com diesel convencional. Adicionalmente, algumas companhias desenvolveram aditivos para reduzir as emissões de NO_x em misturas de biodiesel.

12. Segurança Química intrínseca para prevenir acidentes: As substâncias e a forma de uma substância usada em um processo químico devem ser escolhidas para minimizar o potencial para acidentes químicos, inclusive liberações de poluentes, explosões, e fogos.

A produção de combustível de biodiesel de etílico é quimicamente segura, com as substâncias escolhidas (etanol em vez de metanol), como também o uso de um processo químico adaptado ("*in situ*"), minimizando o potencial para acidentes devido à eliminação de substâncias tóxicas como hexano e outros. Outra vantagem do biodiesel como combustível seguro está em seu elevado ponto de fulgor (aproximadamente 180 ° C) que reduz o risco de fogo e explosões comparado com o combustível de diesel de petróleo [140,141].

Devido a todos estes aspectos, o biodiesel etílico (em particular) e metílico provaram ser uma alternativa excelente como combustível automotivo a ser utilizado como substituto ou em misturas com o diesel de petróleo. Reduz as emissões de gases conhecidas por causar o efeito estufa, é renovável, e sua produção gera trabalhos novos no campo agrícola e industrial, que contribuem para os benefícios sociais.

3.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÉSTERES (METÍLICOS E ETÍLICOS) DE MACAÚBA B100 E DE SUAS MISTURAS COM DIESEL (B5, B10, B20, B30, B50, B80)

As determinações das características (conteúdo em ésteres totais, densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de iodo, índice de acidez, ponto de fulgor, ponto de névoa, teor de água e conteúdo em solvente) para o biodiesel (ésteres metílicos e ésteres etílicos) de macaúba (a partir dos óleos de amêndoas e óleos de mesocarpo) obtido, foram realizadas após o respectivo tratamento (refino) das amostras.

3.5.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA (15 °C/15 °C)

A densidade dos ésteres alquílicos (metílicos e etílicos) de macaúba foram determinados conforme método AOAC - 920.212 e 985.19 descritos pela *Association of Official Analytical Chemists.* Os ensaios foram realizados à temperatura controlada de 15°C em conformidade com o método europeu EN ISO 12185. Os valores das densidades relativas (15 °C/15 °C) para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de óleos de amêndoas de macaúba foram respectivamente de 0,8788± 0,4% g/ml e 0,8688g ± 0,4% g /ml. E as densidades do biodiesel metílico e etílico de óleos de mesocarpo de macaúba foram respectivamente de 0,8734 ± 0,4% g/ml e 0,8667 ± 0,4% g/ml. Conforme os resultados, as densidades do biodiesel de macaúba estão de acordo com as especificações para a utilização de biodiesel na Europa prEN 14214 e no Brasil NBR 7148.

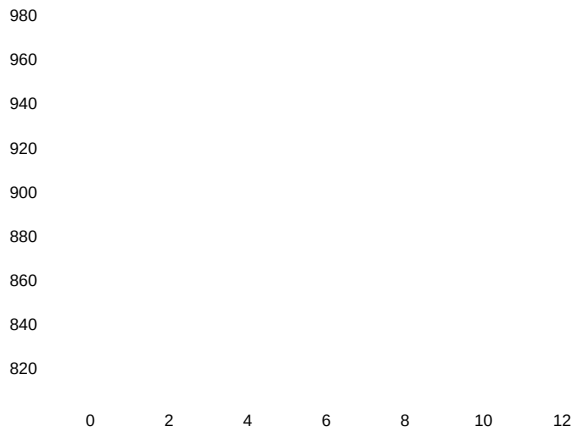
Para esta característica também foram realizados ensaios experimentais para verificar os valores do comportamento das densidades do biodiesel (metílico e etílico) de óleos de amêndoas de macaúba em misturas com diesel de petróleo nas proporções em volume de 2% (B2 – em verificação para a Resolução ANP nº 41-(11/2004), 5% (B5), 10% (B10), 20% (B20), 30% (B30), 50% (B50) e 80% (B80), verificando que em todos os ensaios, estas misturas, demonstraram-se dentro dos limites para as normas descritas. Os valores das densidades em g/cm^3 determinadas nos ensaios para estas misturas foram de:

I)0,861± 0,4% para o diesel (B0)

II) 0,862±0,4% (B2); 0,8622± 0,4% (B5); 0,8623± 0,4% (B10); 0,8625± 0,4% (B20); 0,863± 0,4% (B30); 0,8646± 0,4% (B50) e 0,8672± 0,4% (B80) para misturas diesel/biodiesel etílico.

III) 0,861± 0,4% (B2); 0,8618± 0,4% (B5); 0,8624± 0,4% (B10); 0,8638± 0,4% (B20); 0,8639± 0,4% (B30); 0,8666± 0,4% (B50) e 0,8688± 0,4% (B80) para misturas diesel/biodiesel metílico.

As comparações dos valores dos resultados determinados para as densidades do biodiesel de macaúba e as misturas descritas, bem como os limites estabelecidos pela prEN 14214 (0,860 a 0,9 g/cm^3) e NBR 7148 (0,860 a 0,9 g/cm^3) estão descritas na (**Figura 3.5.1-F1**).


980
960
940
920
900
880
860
840
820
0
2
4
6
8
10
12

IV) 3,6131± 0,5% para o diesel (B0)

V) 3,59± 0,5% (B2); 3,61± 0,5% (B5); 3,602± 0,5% (B10); 3,565± 0,5% (B20); 3,509± 0,5% (B30); 3,4288± 0,5% (B50) e 3,399± 0,5% (B80) para misturas diesel/biodiesel etílico.

VI) 3,54± 0,5% (B2); 3,593± 0,5% (B5); 3,561± 0,5% (B10); 3,448± 0,5% (B20); 3,3754± 0,5% (B30); 3,28± 0,5% (B50) e 3,139± 0,5% (B80) para misturas diesel/biodiesel metílico.

As comparações dos valores dos resultados determinados para as viscosidades do biodiesel de macaúba e as misturas descritas, bem como os limites estabelecidos pela ASTM (1,9 a 6 g/cm^3), prEN 14214 (3,5 a 5 g/cm^3) NBR 7148 (em conformidade com ASTM) estão descritas na (**Figura 3.5.2-F1**).

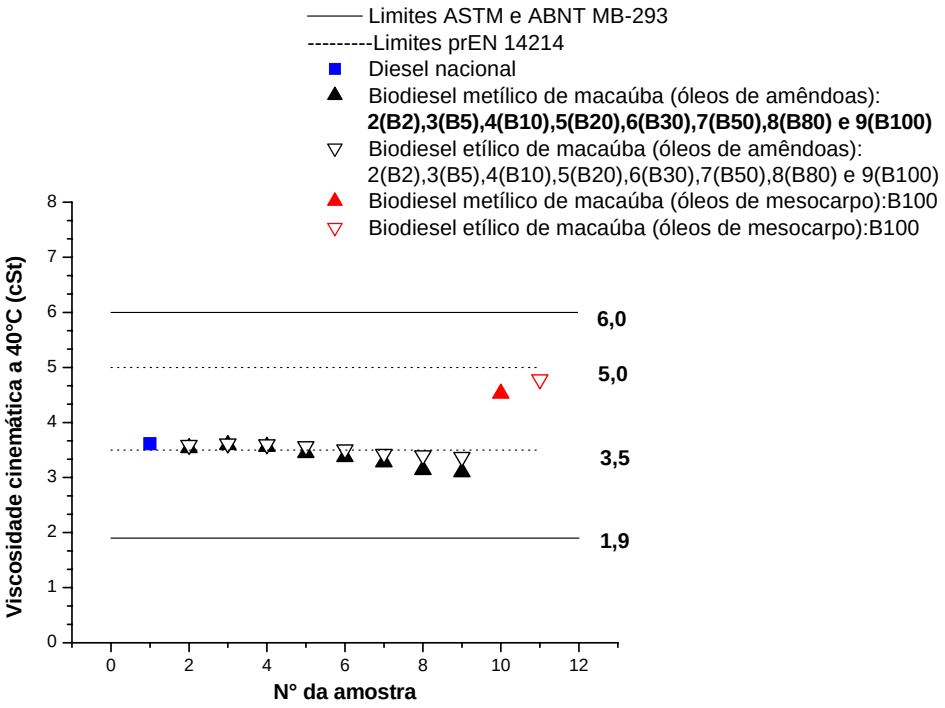


Figura 3.5.2-F1: Viscosidade cinemática do biodiesel de macaúba comparado às especificações brasileiras, européias e americanas.

Conforme os resultados as viscosidades cinemáticas do biodiesel de macaúba (amêndoas e mesocarpo) estão de acordo com as especificações da ASTM D 6751-06

(americana) e ANP (CONAMA-1989). Os valores de viscosidade cinemática para o biodiesel de macaúba (óleos de amêndoas) estão ligeiramente inferiores ao valor mínimo estabelecido pela prEN 14214 (européia).

3.5.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO (WIJS)

Os valores dos índices de iodo foram determinados conforme método (**segundo Wijs)** descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC-920.159). Os valores dos intervalos para os índices de iodo (dados em $mg_{iodo}/100g_{óleo}$) para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de óleos de amêndoas de macaúba foram respectivamente de 34-38 e 38-42. E para o biodiesel metílico e etílico de óleos de mesocarpo de macaúba foram respectivamente de 75-80 e 75-82. Conforme os resultados os índices de iodo para o biodiesel de macaúba (amêndoas e mesocarpo) estão de acordo com as especificações européias (norma prEN 14214). Uma das grandes vantagens destes resultados é que o biodiesel de macaúba pode ser utilizado para **corrigir** o índice de iodo de biodiesel obtido de óleos de elevados teores de ésteres insaturados, como os óleos de soja e girassol.

Para esta característica também foram realizados ensaios experimentais de forma a verificar os valores do comportamento do índice de iodo do biodiesel (metílico e etílico) de óleos de amêndoas de macaúba em misturas com diesel de petróleo nas proporções em volume de 2% (B2 – em verificação para a Resolução ANP nº 41-(11/2004), 5% (B5), 10% (B10), 20% (B20), 30% (B30), 50% (B50) e 80% (B80), verificando-se que as misturas B2, B5 e B10 metílicos e B2, B5, B10, B20 e B30 etílicos estão dentro das especificações européias.

Os valores do índice de iodo (em $mg_{iodo}/100g_{óleo}$) determinados nos ensaios para estas misturas foram de:

VII) 21,1± 5% (B2); 21,62± 5% (B5); 25,3± 5% (B10); 29± 5% (B20); 32,7± 5% (B30); 40± 5% (B50) e 42,5± 5% (B80) para misturas diesel/biodiesel etílico.

VIII) 18,6± 5% (B2); 19± 5% (B5); 23± 5% (B10); 23,8± 5% (B20); 24± 5% (B30); 27,5± 5% (B50) e 34± 5% (B80) para misturas diesel/biodiesel metílico.

As comparações dos valores dos resultados determinados para o índice de iodo (Wijis) do biodiesel de macaúba e as misturas descritas, bem como os limites estabelecidos pela, prEN 14214 (máx. 120) NBR 7148 (em conformidade com prEN 14214) estão descritas na (**Figura 3.5.3-F1**).

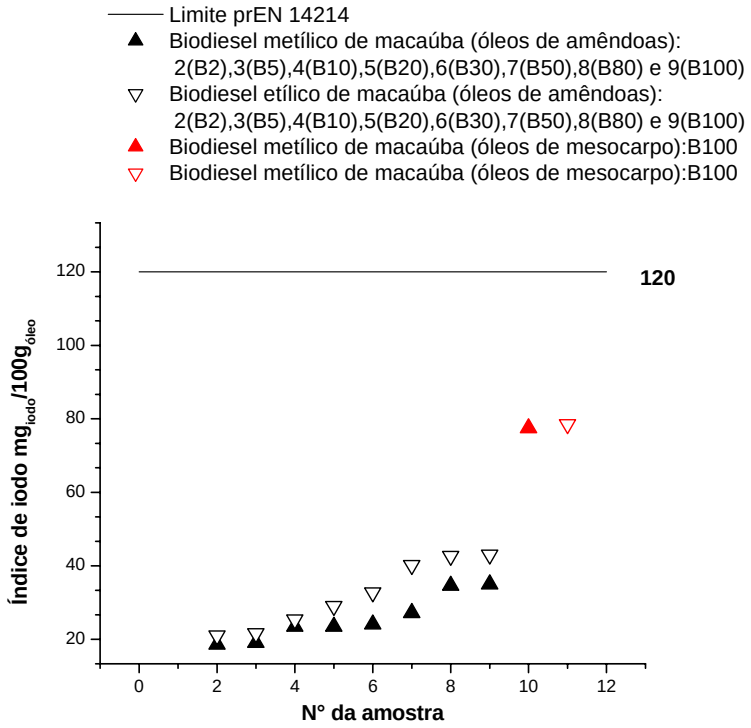


Figura 3.5.3-F1: Índice de iodo do biodiesel de macaúba comparado às especificações européias.

3.5.4 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ

Os valores do índice de acidez foram determinados conforme métodos: AOAC-940.28 da *Association of Official Analytical Chemists e* ASTM – D 664-95/ ASTM – D974-02 descritos pela *American Society for Testing and Materials.* Os valores os índice de acidez (dado em $mg_{KOH}/g_{óleo}$) para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de macaúba (óleos de amêndoas) foram respectivamente de 0,14 (± 0,5%) e 0,15 (± 0,5%). E para o biodiesel metílico e etílico de óleos de mesocarpo de macaúba foram respectivamente de 0,3 (± 0,5%) e 0,25 (± 0,5%). Conforme os resultados os valores de índice de acidez biodiesel de macaúba (amêndoas e mesocarpo) estão de acordo com as especificações da prEN 14214, ASTM D 6751-06 e ANP. Para esta característica também foram realizados ensaios experimentais para verificar o comportamento dos valores do índice de acidez do biodiesel (metílico e etílico) de óleos de amêndoas de macaúba em misturas com diesel de petróleo nas proporções em volume de 2% (B2 – em verificação para a Resolução ANP nº 41-(11/2004), 5% (B5), 10% (B10), 20% (B20), 30% (B30), 50% (B50) e 80% (B80),

verificando-se que as misturas B2, B5 e B10 metílicos e B2, B5, B10, B20 e B30 etílicos estão dentro das especificações brasileiras, européias e americanas.

Os valores do índice de acidez em mg_{KOH} /$g_{ÓLEO}$ determinados nos ensaios para estas misturas foram de:

IX) 0,3488± 0,5% para o diesel (B0)

X) 0,3488± 0,5% (B2); 0,3488± 0,5% (B5); 0,3488± 0,5% (B10); 0,2763± 0,5% (B20); 0,2763± 0,5% (B30); 0,21± 0,5% (B50) e 0,1944± 0,5% (B80) para misturas diesel/biodiesel etílico.

XI) 0,3488± 0,5% (B2); 0,3488± 0,5% (B5); 0,3454± 0,5% (B10); 0,2763± 0,5% (B20); 0,2763± 0,5% (B30); 0,2638± 0,5% (B50) e 0,21± 0,5% (B80) para misturas diesel/biodiesel metílico.

As comparações dos valores dos resultados determinados para o índice de acidez (em mg_{KOH} /$g_{ÓLEO}$) do biodiesel de macaúba e as misturas descritas, bem como os limites estabelecidos pela ASTM (máx. 0,5 mg_{KOH} /$g_{ÓLEO}$), prEN 14214 (máx. 0,5 mg_{KOH} /$g_{ÓLEO}$) e NBR 7148 (máx. 0,8 mg_{KOH} /$g_{ÓLEO}$), estão descritas na (**Figura 3.5.-F1**).

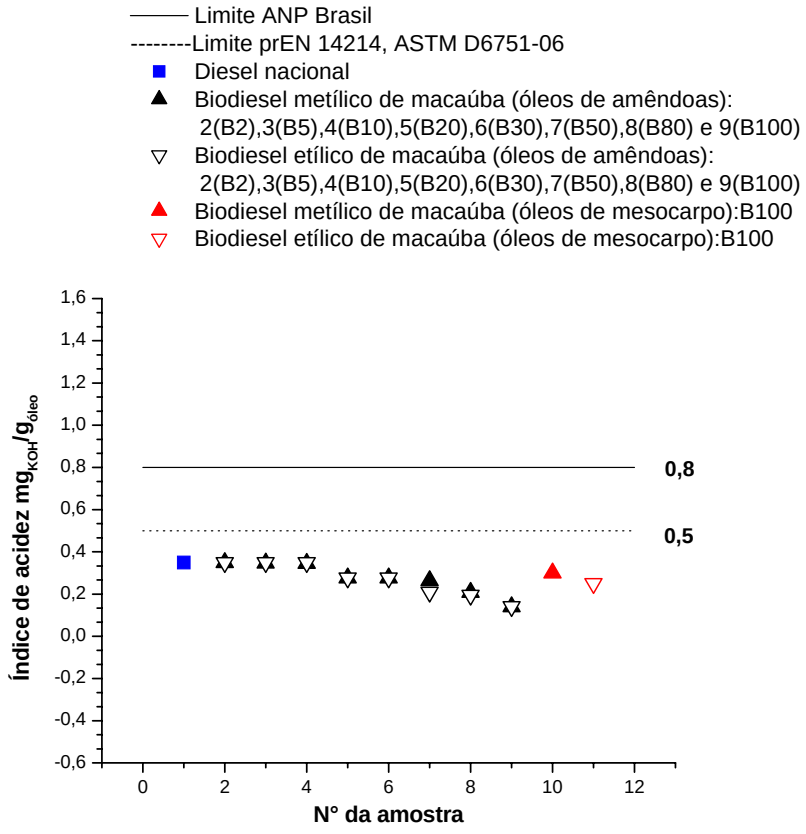


Figura 3.5.4-F1: Índice de acidez do biodiesel de macaúba comparado às especificações nacionais, européias e americanas.

3.5.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR

Os valores do ponto de fulgor (flash point) foram determinados conforme métodos: ASTM – D 93-99 e NBR 14598-00. Os valores dos pontos de fulgor para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de óleos de amêndoas de macaúba foram respectivamente de 115°C (± 2°C) e 122°C (± 2°C). E para o biodiesel metílico e etílico de óleos de mesocarpo de macaúba foram respectivamente de 139°C (± 2°C) e 146°C (± 2°C). Conforme os resultados os valores para os ponto de fulgor do biodiesel de macaúba (amêndoas e mesocarpo) estão de acordo com as especificações da ASTM D 6751-06 (> 120°C), prEN 14214 (> 130°C) e ANP (NBR, mín. 100°C).

3.5.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

Os valores dos teores de água foram determinados conforme NBR 11348-05 e AOAC-984.20 que descrevem o **método de Karl Fischer para esta determinação**. Os valores para os intervalos de teores de água para ambos, biodiesel metílico e biodiesel etílico de óleos de amêndoas de macaúba, foram de 250-380ppm. E para o biodiesel metílico e etílico de óleos de mesocarpo de macaúba foram de 320-350ppm. Conforme os resultados os valores para os intervalos de teores de água do biodiesel de macaúba (amêndoas e mesocarpo) estão de acordo com o intervalo de valores especificações da ASTM D 6751-06 (máx. 500 ppm), prEN 14214 (máx. 500 ppm) e ANP (NBR, máx. 500ppm).

3.5.7 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO

Os valores do índice de peróxido foram determinados com base no método AOAC-965.33. O índice de peróxido foi determinado com a finalidade de verificar parâmetros de estado oxidativo do biodiesel quando comparado ao respectivo óleo vegetal de origem. Os intervalos de valores de índice de peróxido (dados em meq de peróxido/ g de amostra) para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de macaúba (óleos de amêndoas) foram respectivamente de 7-9 e 8-10. E para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de macaúba (óleos de mesocarpo) foram respectivamente de 10-12 e 9-12. O índice de peróxido não é especificado nas normas prEN 14214 e ASTM D 6751. Os valores representativos dos estados oxidativos para o biodiesel conforme as normas descritas não forma realizadas em virtude de não possuirmos no presente momento equipamento Rancimat que executa os ensaios de verificação dos respectivos ensaios. Entretanto, os resultados verificados para o índice de peróxido nos ensaios realizados com biodiesel de macaúba podem ser considerados satisfatórios quando comparados aos limites especificados para os óleos considerados refinados (índice de peróxido máximo < 10 – conforme Resolução n° 482 de 09/99 da ANVISA).

3.5.8 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA

A utilização de biodiesel em países de clima frio pode ser comprometida em função dos seus elevados valores para o ponto de névoa.

O ponto de névoa do biodiesel constitui-se em uma de suas mais importantes características físico-químicas no que tange aos procedimentos operacionais destes

combustíveis uma vez que, elevados valores de temperaturas para o ponto de névoa podem provocar a formação de sólidos que promovem entupimentos nos dutos e conexões do tanque de combustível ao motor, dificultando ou até mesmo impedindo o seu funcionamento em climas frios.

Os óleos de macaúba possuem elevados valores para o ponto de névoa. Os valores verificados nos ensaios experimentais foram de 21°C (± 2°C) e 27°C (± 2°C), respectivamente para os óleos de amêndoas e óleos do mesocarpo. Porém, os ésteres metílicos e ésteres etílicos dos óleos de amêndoas e ésteres metílicos e ésteres metílicos dos óleos dos mesocarpos de macaúba apresentaram valores para os pontos de névoa consideravelmente baixos. Este resultado torna o biodiesel de macaúba uma excelente opção para climas temperados e frios, valorizando o seu uso, como também o dos óleos de palmeiras tais como: os de macaúba, babaçu, dendê (palmiste), ouricuri e outros. Com a finalidade de enfatizar e valorizar o aproveitamento dos óleos de palmeiras na obtenção de ésteres metílicos e ésteres etílicos, neste trabalho foram realizados ensaios experimentais com óleos extraídos das amêndoas de dendê (palmiste), amêndoas de ouricuri e amêndoas de babaçu e compararam-se os valores dos pontos de névoa destes com os pontos de névoa dos ésteres (biodiesel) de amêndoas de macaúba.

Após a obtenção dos respectivos ésteres, os mesmos foram analisados por CG-MS para a comparação das composições dos ésteres (biodiesel) destas oleaginosas com os ésteres (biodiesel) de macaúba, em termos de distribuição das cadeias laterais dos ácidos graxos que compõem cada um dos óleos empregados.

As características e condições iniciais para os óleos (de macaúba, de ouricuri, de babaçu e de palmiste) utilizados estão descritos na **Tabela 3.5.8-T1** e a **Tabela 3.5.8-T2** apresenta a comparação em composição dos referidos ésteres.

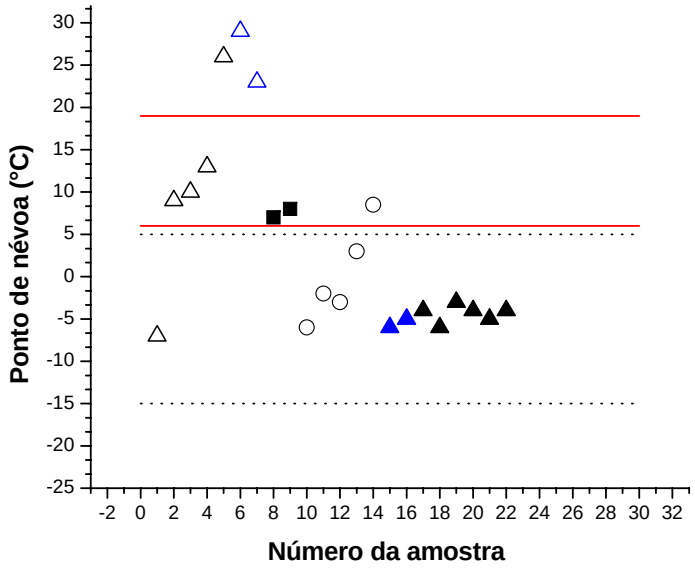
Os valores dos resultados verificados nos ensaios para a determinação do ponto de névoa estão descritos na **Figura 3.5.8-F1.**

Tabela 3.5.8-T1: Descrição das condições e quantidades reacionais para transesterificação (etanólise e metanólise, com catalisador básico) de óleos de amêndoas das palmeiras de babaçu, dendê e ouricuri para obtenção de ésteres metílicos e etílicos para comparação com os ésteres (biodiesel) de macaúba em termos de composição e ponto de névoa.

Óleo de amêndoas (origem)	Teor de água ppm	Índice de acidez $mg_{KOH}/g_{óleo}$	Proporções reacionais em massa				Condições experimentais
			Óleo	Álcool		Catalisador	
				Metanol	Etanol	(%)	
Macaúba	< 430	2,56	3	0,7		0,94 em CH_3OK	Transesterificação
			3		1	1,5 em CH_3CH_2OK	35°C
							Sistema fechado
							Agitação magnética
							Tempo reacional: 20 min
Babaçu	< 430	2,89	3	0,7		0,94 em CH_3OK	Período de decantação em sistema aberto: 1h
			3		1	1,5 em CH_3CH_2OK	Refino: Processo C
Dendê (Palmiste)	< 430	3,2	3	0,7		0,94 em CH_3OK	
			3		1	1,5 em CH_3CH_2OK	
Ouricuri	< 430	2,16	3	0,7		0,94 em CH_3OK	
			3		1	1,5 em CH_3CH_2OK	

Tabela 3.5.8-T2: Distribuição (presença) dos principais ésteres obtidos das reações com óleos de amêndoas de palmeiras de ouricuri, babaçu e dendê (Palmiste) comparados com a composição dos ésteres (biodiesel) obtidos com os óleos das amêndoas de macaúba, determinados por GC-MS.

Óleos de origem (amêndoas)	Sistema catalítico	Rendimentos (%) em ésteres (biodiesel de óleos de amêndoas de macaúba)															
		Caprilato		Caprato		Laurato		Miristato		Palmitato		Oleato		Linoleato		Estearato	
		ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET	ME	ET
Macaúba	Etanólise		3,6		3,8		36,5		9,8		7,9		34,0		3,8		
	Metanólise			0,5		25,5		11,6		11,1		48,4		0,5			
Ouricuri	Etanólise		10,4		7,1		40,5		15,2		7,4		16,1		2,9		
	Metanólise	3,2		3,2		47,1		17,8		9,0		18,1		1,6			
Babaçu	Etanólise		4,6		5,1		42,2		18,3		10,0		17,7		1,8		
	Metanólise	8,2		6,9		48,8		17,9		8,6						7,3	
(Palmiste)	Etanólise		0,2		2,45		45,9				19,8		19,3		2,0		
	Metanólise	3,0		3,1		37,8		8,8		7,5		35,9		3,5			



Limites máximos (Resolução-CONAMA-Brasil)
Limites máximos (U.S. Department of Energy)
Óleos vegetais (comparativos)
Óleos de macaúba
Misturas 20% (ETBE ou TAEE):diesel
Biodiesel de outras oleaginosas (comparativo)
Biodiesel de macaúba
Biodiesel (ouricuri, palmiste, babaçu)

Descrição detalhada das amostras

N° Óleo: Ponto de névoa (°C)
1- Girassol: -7
2- Algodão: 9
3- Mamona: 10
4- Soja: 13
5- Babaçu: 26
6- Macaúba amêndoas: 23
7- Macaúba mesocarpo: 29
8- 20% ETBE:diesel: 8
9-20% TAEE:diesel: 7
10-Biodiesel metílico de girassol: -6
11-Biodiesel metílico de oliva: -2
12-Biodiesel metílico de canola: -3
13-Biodiesel metílico de soja: 3
14-Biodiesel etílico de soja: 8
15-Biodiesel metílico de macaúba (amêndoas): -6
16-Biodiesel etílico de macaúba (amêndoas): -5
17-Biodiesel metílico de ourucuri: -4
18-Biodiesel etílico de ouricuri: -6
19-Biodiesel metílico de babaçu: -3
20-Biodiesel etílico de babaçu: -4
21-Biodiesel metílicos de palmiste: -5
22-Biodiesel etílicos de palmiste: -4

Figura 3.5.8-F1: Avaliação e comparação dos valores determinados para o ponto de névoa dos óleos láuricos (macaúba, ouricuri, babaçu, e palmiste).

Conforme a **Tabela 3.5.8-T2** verificam-se nos resultados percentuais significativos de laurato de etila (36% - macaúba, 40% - ouricuri, 42% - babaçu, 46% - palmiste) e laurato de metila (25% - macaúba, 47% - ouricuri, 49% - babaçu, 38% - palmiste) na composição dos ésteres obtidos dos óleos de amêndoas das palmeiras descritas. Concluímos que a presença do laureato de etila e laureato de metila tenha proporcionado a diminuição no ponto de névoa dos ésteres (biodiesel) dos óleos das palmeiras descritas.

A diminuição do ponto de névoa para o biodiesel (etílico e metílico) de óleos das amêndoas de macaúba, de ouricuri, de babaçu e de palmiste levou estes biocombustíveis para uma posição de destaque para as especificações internacionais que estabelecem os limites de ponto de névoa para utilização destes combustíveis. Como podem ser observados na **Figura 3.5.8-F1** o biodiesel das amêndoas das palmeiras analisadas encontra-se abaixo dos limites para o ponto de névoa (+6 a +19°C) estabelecido para o Brasil conforme especificado pela CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e dentro dos limites (-15 a +5°C para diesel e -3 a +12°C para biodiesel) estabelecidos pelo U.S. Department of Energy. O biodiesel (metílico e etílico) de macaúba, de ouricuri, de babaçu e de palmiste possui pontos de névoa menores que os respectivos ésteres de soja e comparáveis aos ésteres (biodiesel) de girassol, canola, oliva, bem como próximo ao diesel marinho (-6°C), e menor que o diesel aditivado com 20% de ETBE (8°C) ou 20% de TAEE (7°C).

Portanto consideramos plenamente satisfatórios os resultados verificados para os valores dos pontos de névoa para os ésteres etílicos e ésteres metílicos obtidos a partir dos óleos das amêndoas de macaúba, ouricuri, babaçu e palmiste; fato que representa uma importante informação para a valorização e aproveitamento racional dos óleos de palmeiras, uma vez que, este biodiesel poderá ser utilizado em países de clima frio.

3.5.9 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO EM ÉSTERES

O conteúdo em ésteres foi determinado após o tratamento e refino do biodiesel etílico e metílico obtidos nos sistemas reacionais 4, 17, 22, 28, 33, 38, 40, 45, 47,51, 55, 63, 66, 67.1, 67.2, 68.1, 68.2, 69.1, 69.2, 70.1, 70,2, 71, 72 e de 73 a 80. Em todos os sistemas reacionais, o conteúdo em ésteres totais, foi determinado com base nos dados de análise qualitativa (por MS) e análise quantitativa, por integração eletrônica das áreas, analisadas em cromatograma (GC), e cálculo do teor por técnica de normalização de área.

Em todos os sistemas reacionais, as amostras de biodiesel (metílicos e etílicos) final, após o refinado, apresentaram conteúdos em ésteres de 98 a 99 %, ficando desta forma dentro das especificações prEN 14214 (mínimo de 96,5%) e brasileiras (em conformidade com prEN 14214).

3.5.10 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE SOLVENTE RESIDUAL

Os conteúdos (teores %) em solventes (metanol ou etanol) foram determinados por diferenças de massas evaporadas (até a permanência de massa constante) das amostras de biodiesel após o tratamento (refino). A evaporação foi realizada em temperatura de ebulição do respectivo solvente (etanol 78°C) ou metanol (64°C) e pressão atmosférica. Os intervalos de valores de percentuais de massa evaporada para o biodiesel metílico e biodiesel etílico de macaúba (óleos de amêndoas) foram respectivamente de 0,1 - 0,15% e 0,1 – 0,2%. E para ambos, o biodiesel metílico e biodiesel etílico de macaúba (óleos de mesocarpo), foram de 0,1 – 0,2%. Estes resultados verificam que o biodiesel de macaúba (óleos de amêndoas), conforme o tratamento recebido nas nossas condições experimentais encontra-se dentro das especificações da prEN 14214 (máx. 0,2% em metanol) e ANP (máx. 0,5% em metanol ou etanol).

3.5.11 COMPARAÇÃO DAS CARACTERISTICAS FISICO-QUÍMICAS DOS ESTERES ETÍLICOS E METÍLICOS DE MACAÚBA COM AS ESPECIFICAÇÕES ESTABELECIDAS PELA ANP, ASTM E prEN

A **Tabela 3.5.10-T1** apresenta a comparação das características: conteúdo em ésteres, densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de iodo, ponto de fulgor, teor de água, índice acidez, ponto de névoa e conteúdo de solvente (metanol ou etanol) dos ésteres de macaúba e sua respectiva comparação com os limites estabelecidos como padrões para utilização de biodiesel nacional (ANP) e internacional (*ASTM e prEN).*

Tabela 3.5.10-T1: Características determinadas para o biodiesel de macaúba comparados com as especificações da ANP, prEN 14214 e ASTM.

Característica	Limites especificados			Biodiesel de macaúba				Método
	EN 14214	ASTM	ANP	Metílico (amêndoas)	Etílico (amêndoas)	Metílico (mesocarpo)	Etílico (mesocarpo)	
Conteúdo em éster (%)	Mín. 96,5	-	Anotar[a]	98-99	98-99	98-99	98-99	CG-MS
Densidade relativa	0,86 - 0,9	-	Anotar[b]	0,8788	0,8688	0,8734	0,8567	AOAC – 920.212, 985.19 (1991)
Viscosidade cinemática	3,5 - 5,0	1,9 - 6	Anotar[c]	3,0986	3,3717	4,525	4,782	ASTM D445-03/ASTM D446-00/ASTM E 77-98
Índice de iodo (WIJS)	Max. 120	-	Anotar[d]	34 -38	38 -42	75 -80	75 -82	AOAC-920.159 (1991),
Índice de acidez mgKOH/g de óleo	Max. 0,5	Max. 0,5	Max. 0,8	0,14	0,15	0,3	0,25	ASTM D664-95, ASTM-D974-02
Ponto de fulgor °C	> 120	> 130	Mín. 100	115	122	139	146	ASTM D93-99,NBR 14598-00
Ponto de névoa °C	-	-	6-19	-6	-5	7	8	ASTM D2500-99
Teor de água ppm	500	500	500	250-380	250-380	320-350	320-350	NBR 11348-05
Conteúdo em solvente (%) (etanol- ET ou metanol - MET)	0,2% MET		0,5%	0,15	0,12	0,1	0,2	evaporação
Índice de peróxido	-	-	-	7-9	8-10	10-12	9-12	AOAC – 965.33 (1991)

[a,d] Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel para a ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

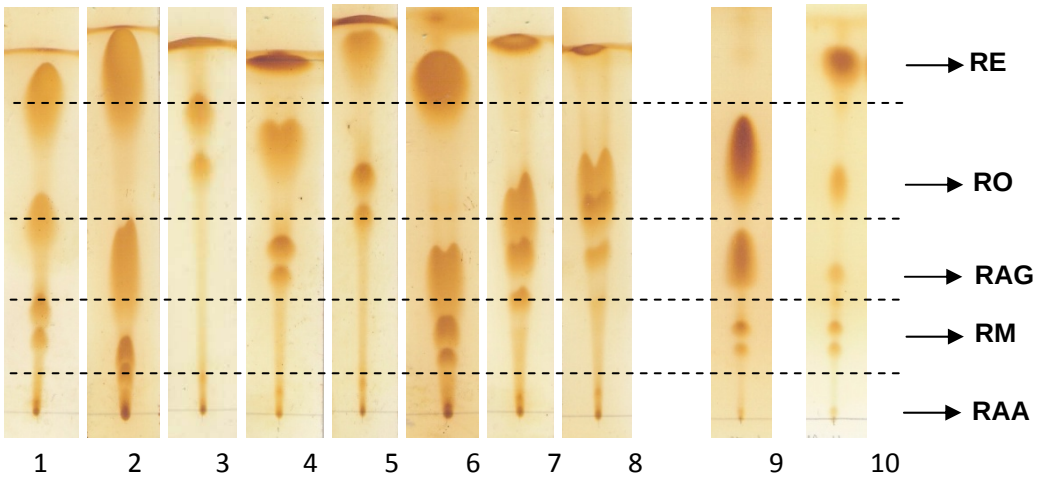
[b] A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C (constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

[c] A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C (constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

3.6 CROMATOGRAFIAS

3.6.1 CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA – CCD

Para as verificações e monitoramentos por cromatografia de camada delgada variou-se os volumes dos solventes hexano, acetato de etila e ácido acético até serem encontras as quantidades de proporções em volumes adequadas para a visualização dos analitos. A melhor proporção foi 100: 5,5: 2,8 (em volume) respectivamente para hexano: acetato de etila: ácido acético. As verificações estão apresentadas na **Figura 3.6.1-F1** e **Tabela 3.6.1-T1**.



RE: região de eluição dos ésteres alquílicos, **RO**: região de eluição dos triglicerídeos, **RAG**: região de eluição dos ácidos graxos, **RM**: região de eluição dos monoglicerídeos e diglicerídeos, **RAA**: região de aplicação da amostra. **1,2,3,4,5,6,7,8,9** : amostras de óleos extraídos dos mesocarpos de macaúba,**10**: amostra de biodiesel obtido a partir de reações de esterificação / transesterificação ácida (HCl) de óleos extraídos do mesocarpo.

Figura 3.6.1-F1: Cromatografia de camada delgada (CCD) das amostras de óleos comparadas ao biodiesel para verificação das melhores proporções de solventes para eluição das amostras.

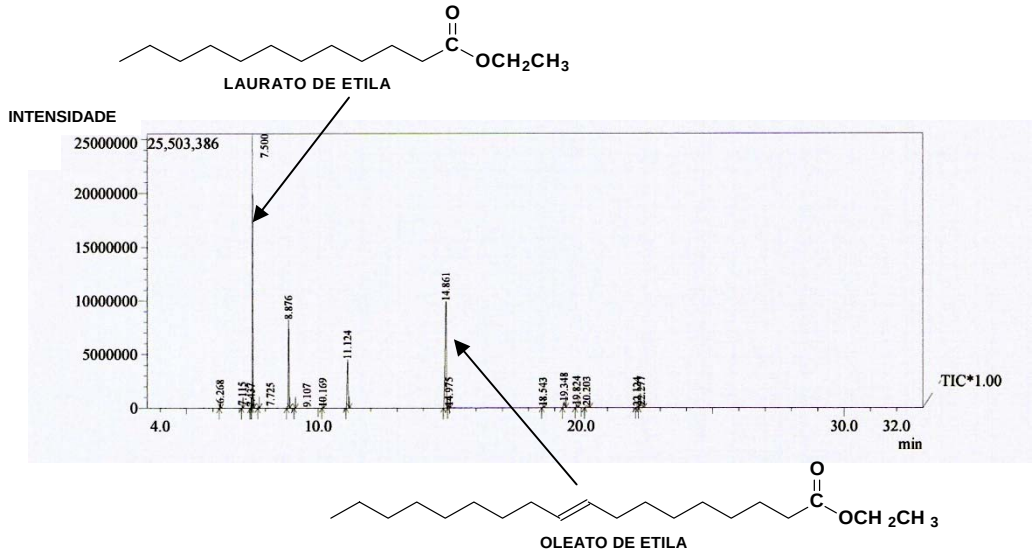
Tabela 3.6.1-T1: Ensaios experimentais e proporções de eluentes utilizados para a identificação dos analitos.

Eluentes	Proporções em volume									
	Ensaios experimentais									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Hexano	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Acetato de etila	0,05	0,05	0,07	0,1	0,1	0,15	0,05	0,15	0,55	0,55
Ácido acético	0,01	0,001	0,02	0,01	0,005	0,002	0,002	0,001	0,028	0,028

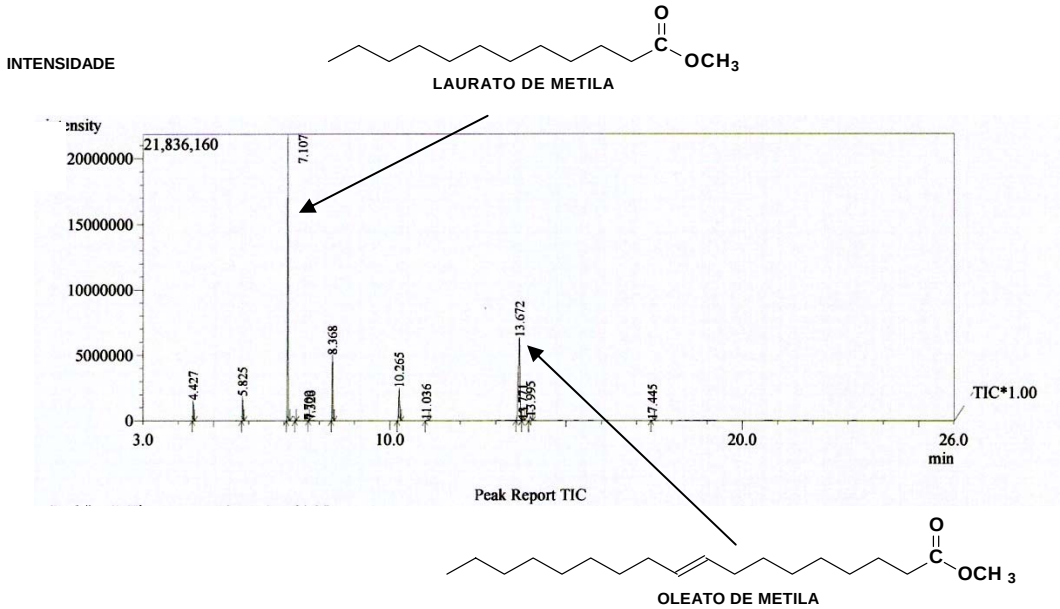
3.6.2 CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROSCOPIA DE MASSA – CG-MS

Para a análise quantitativa dos ésteres (metílicos e etílicos) utilizou-se a análise por cromatografia gasosa, comparando-se os picos (nos cromatogramas) dos produtos obtidos nos sistemas reacionais com a análise dos cromatogramas de amostras de biodiesel metílico e etílico, consideradas padrões. Para a escolha das amostras padrões considerou-se os produtos com maiores percentuais de área (verificadas por GC) em ésteres: caprilato de metila, caprato de metila, laurato de metila, miristato de metila, palmitato de metila, oleato de metila e linoleato de metila para o biodiesel metílico, e caprilato de etila, caprato de etila, laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, oleato de etila e linoleato de etila para o biodiesel etílico. Após a injeção (da amostra) em GC, análise dos cromatogramas de cada padrão e correção dessas áreas para diferenças na resposta do detector aos diferentes tipos de compostos, a concentração do analito foi determinada pela razão da sua área (submetida à integração eletrônica) com a área total de todos os picos verificados em cada cromatograma (método de normalização da área). Para a normalização optou-se pelos resultados da integração eletrônica do laurato de metila e laurato de etila.

A **Figura 3.6.2-F1(A e B)** apresenta os dados obtidos em cromatograma (CG) para o **sistema reacional 67.1** e o **sistema reacional 33**, das reações com óleos de amêndoas de macaúba, destacando os ésteres: laurato de etila, oleato de etila, laurato de metila e oleato de metila.



Cromatograma A: Biodiesel etílico de óleos de amêndoas de macaúba



Cromatograma B: Biodiesel metílico de óleos de amêndoas de macaúba

Figura 3.6.2-F1: Cromatogramas (CG) de biodiesel ((A) etílico (B) metílico) de óleos de amêndoas de macaúba.

Conforme, os dados analisados nos cromatogramas e a composição em ésteres analisadas por MS, podem ser destacados os seguintes ésteres e seus respectivos tempos de retenção (**dado em minutos**):

Cromatograma A: caprilato de etila em 4,913; caprato de etila em 6,26; laurato de etila em 7,497; miristato de etila em 8,863; palmitato de etila em 11,101, oleato de etila em 14,843 e linoleato de etila em 15,153.

Cromatograma B: caprilato de metila em 4,427; caprato de metila em 5,825; laurato de metila em 7,107; miristato de metila em 8,368; palmitato de metila em 10,265 oleato de metila em 13,672 e linoleato de metila em 13,771.

As **Figuras 3.6.2-F2** apresenta os dados obtidos em cromatograma (CG) para o **sistema reacional 67.1** e o **sistema reacional 33**, das reações com óleos de amêndoas de macaúba, destacando os ésteres: laurato de etila, oleato de etila, laurato de metila e oleato de metila.

Na análise dos constituintes em ésteres (etílicos e metílicos), por espectroscopia de massa dos componentes separados por GC, alguns picos de absorção das principais fragmentações podem ser observados. Para analisar o comportamento das ionizações foram escolhidos os sistemas reacionais **67.1** e **67.2.** Nestes sistemas puderam ser observadas as principais seqüências de fragmentações que seguem os ésteres alifáticos saturados (representados pelo laurato (etílico e metílico)) e ésteres alifáticos insaturados (representados pelo oleato (etílico e metílico) do biodiesel de macaúba.

Nos espectros de massa de ésteres alifáticos pode-se observar freqüentemente um pico do íon molecular com intensidade apreciável acima de *m/z* 130 e 200. O pico mais característico é devido ao rearranjo de McLafferty, com quebra na ligação β em relação ao grupo C=O. Desta maneira o éster de metila não ramificado no carbono α dá um pico intenso em m/z 74, o qual é o pico base dos ésteres metílicos de cadeia linear na faixa de C_6 a C_{26}. As estruturas do fragmento alcoxila e do substituinte em α podem ser freqüentemente deduzidas pela posição do pico resultante desta quebra. [143]

Outros fragmentos que podem ser destacados para estes ésteres são:

- o íon $R\text{-}C\Xi O^+$ em M – 31, pico base do acetato de etila.
- a quebra sucessiva de grupos $-CH_2-$ dando origem a íons alquila (m/z 29, 43, 57,...) e a íons contendo oxigênio, $C_nH_{2n-1}O_2^+$ (*m/z* 59, 73, 87,...).
- o pico *m/z* 87 que corresponde ao fragmento $[CH_2CH_2COOCH_3]^+$.

As **Figuras 3.6.2-F2, 3.6.2-F3, 3.6.2-F4 e 3.6.2-F5** apresentam a proposta de vários pontos de fragmentação dos ésteres laurato de metila, laurato de etila, oleato de metila e oleato de etila, bem como os respectivos espectros de massa, determinados para estes ésteres nos sistemas reacionais **67.1** e **67.2**.

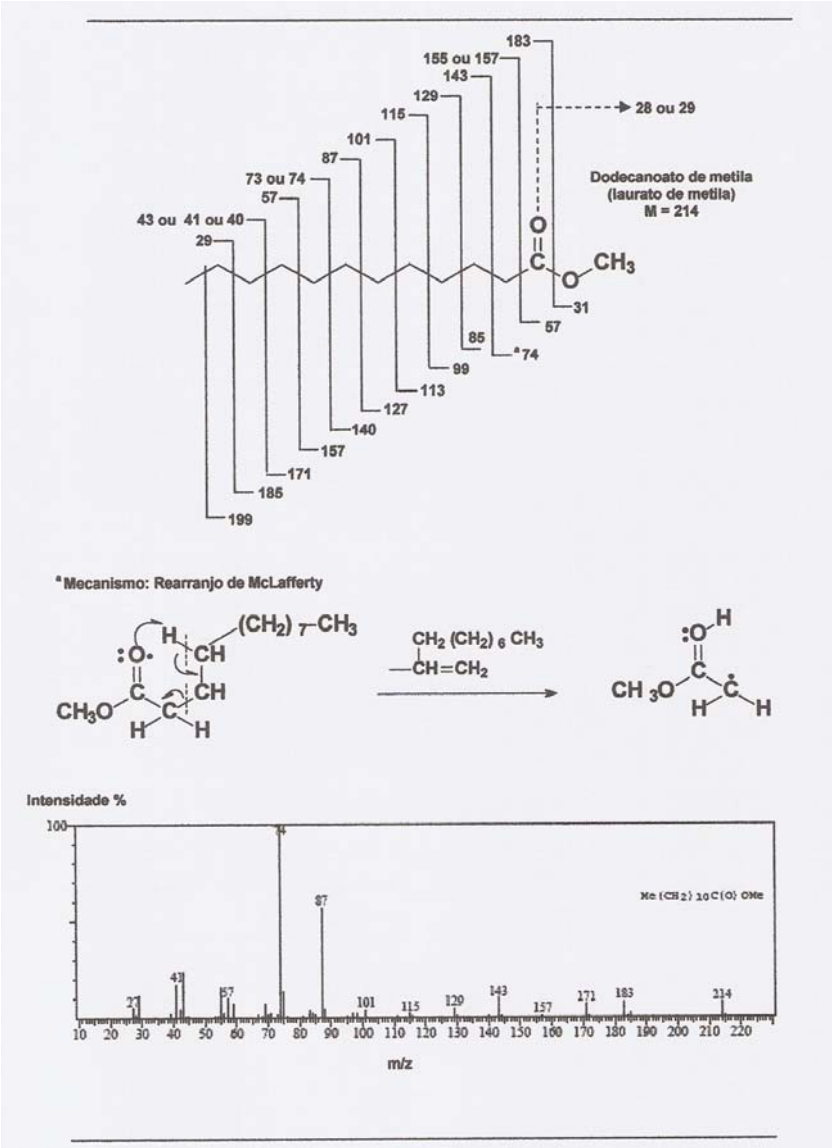


Figura 3.6.2-F2: Espectro de massa de ionização química do dodecanoato de metila (laurato de metila) sistema reacional 67.1.

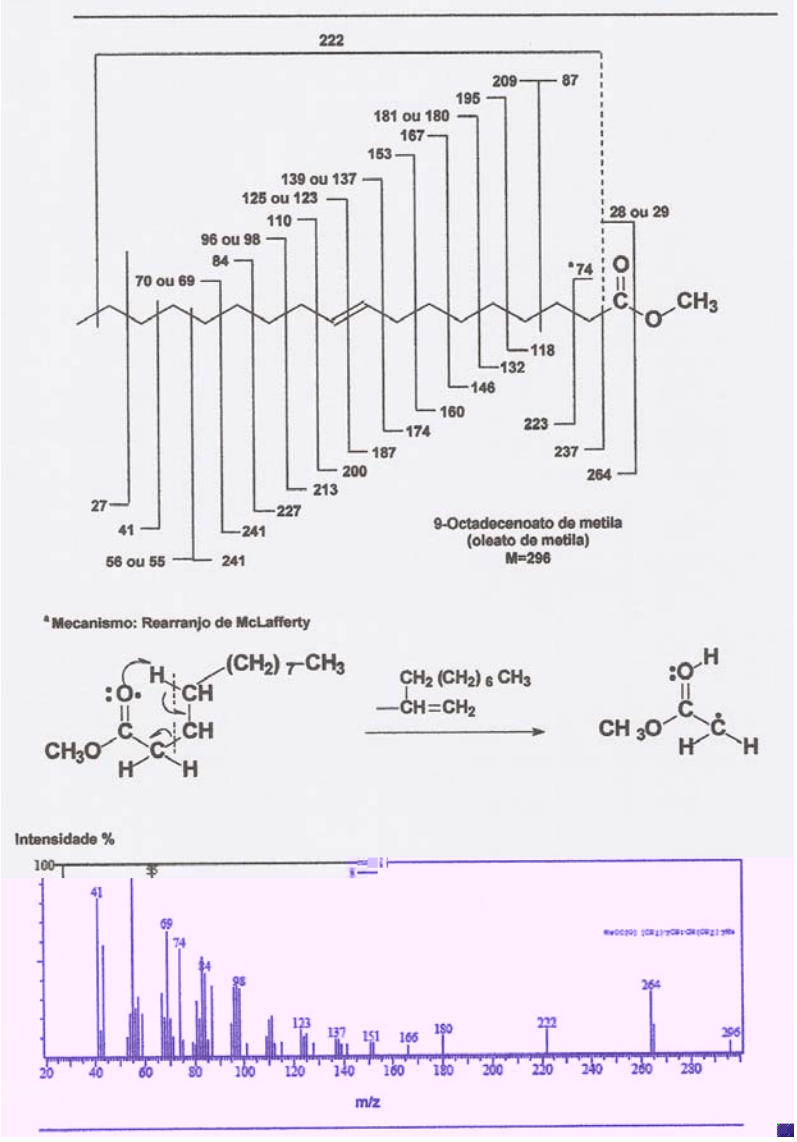


Figura 3.6.2-F3: Espectro de massa de ionização química do octadecanoato de metila (oleato de metila) sistema reacional 67.1.

De acordo com os resultados apresentados nos espectros de massa das **Figuras 3.6.2-F2** / **3.6.2-F3** e os conforme os resultados também apresentados no **ANEXO II** para o sistema reacional **67.1**, os seguintes ésteres e seus respectivos *m/z* podem ser descritos:

- caprilato de metila: *m/z* 158, *m/z* 127, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 87, *m/z* 74 (pico base), *m/z* 57, *m/z* 43, *m/z* 28 e *m/z* 27.
- caprato de metila: *m/z* 186, *m/z* 155, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 112, *m/z* 101, *m/z* 87, *m/z* 74 (pico base), *m/z* 59 e *m/z* 41.
-laurato de metila: *m/z* 214, *m/z* 183, *m/z* 171, *m/z* 157, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 87, *m/z* 74 (pico base), *m/z* 57, *m/z* 41 e *m/z* 27.
- miristato de metila: *m/z* 242, *m/z* 211, *m/z* 199, *m/z* 185, *m/z* 168, *m/z* 157, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 87, *m/z 74* (pico base), *m/z* 57, *m/z* 43 e *m/z* 41.
-palmitato de metila: *m/z* 270, *m/z* 239, *m/z* 227, *m/z* 213, *m/z* 199, *m/z* 185, *m/z* 171, *m/z* 157, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 87 e *m/z* 74 (pico base), *m/z* 57, *m/z* 43, *m/z* 41 e *m/z* 39.
-oleato de metila: *m/z* 296, *m/z* 264, *m/z* 222, *m/z* 180, *m/z* 166, *m/z* 151, *m/z* 137, *m/z* 123, *m/z 98, m/z* 84, *m/z* 74, *m/z 69*, *m/z 55* (pico base) e *m/z* 41.
-linoleato de metila: *m/z* 294, *m/z* 263, *m/z 164*, *m/z* 150, *m/z* 136, *m/z* 123, *m/z* 109, *m/z 95*, *m/z 81, m/z 67* (pico base), *m/z* 55 e *m/z* 41.

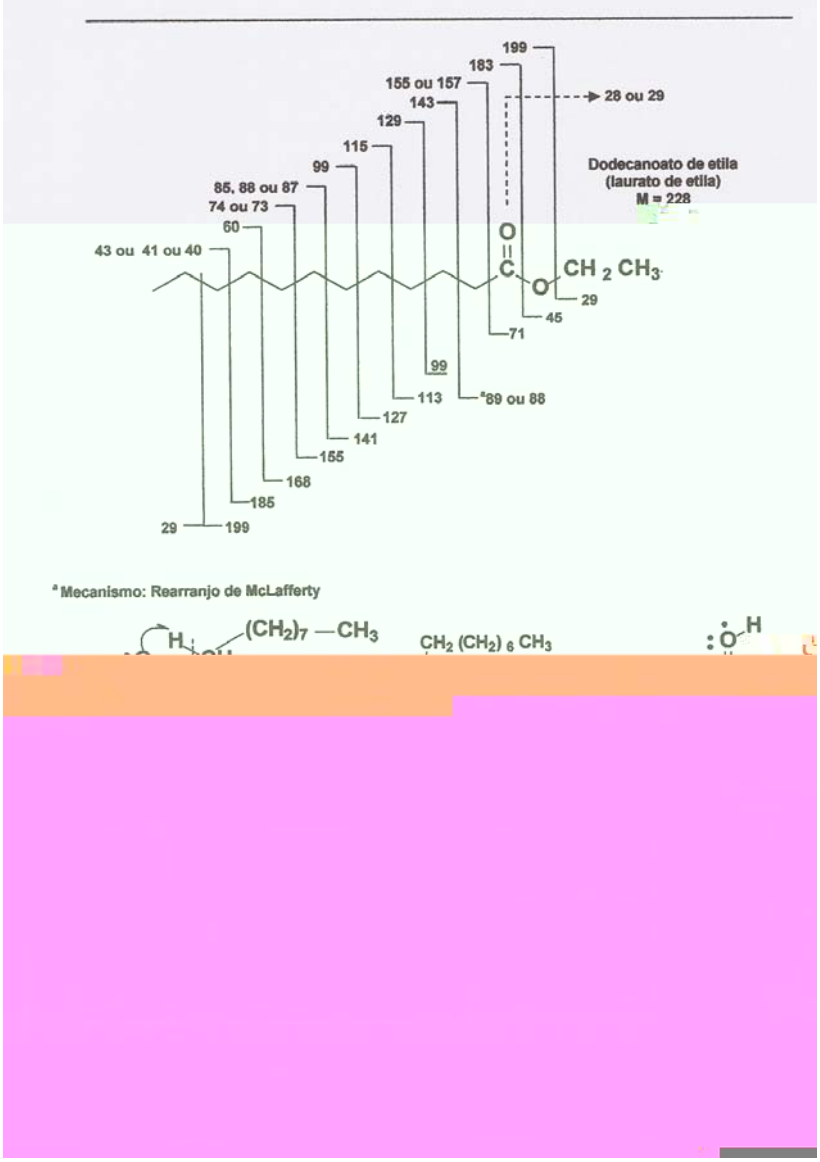


Figura 3.6.2-F4: Espectro de massa de ionização química do dodecanoato de etila (laurato de etila) sistema reacional 67.2.

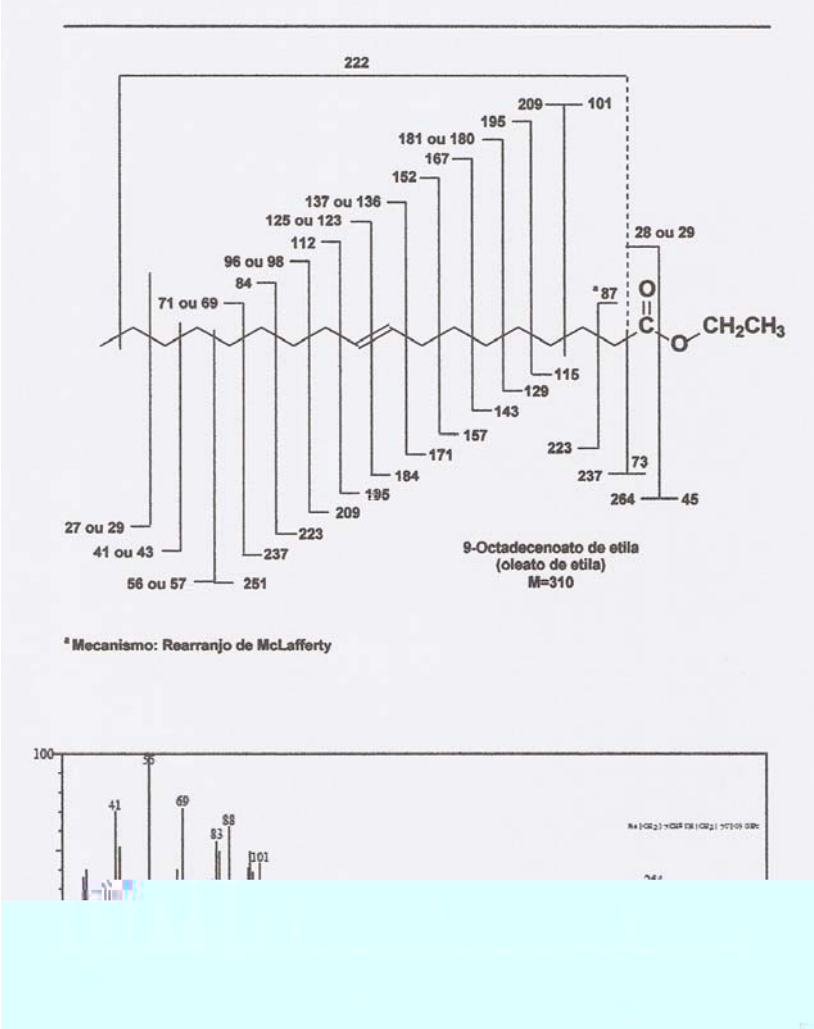


Figura 3.6.2-F5: Espectro de massa de ionização química do octadecanoato de etila (oleato de etila) sistema reacional 67.2.

De acordo com os resultados apresentados nos espectros de massas da **Figura 3.6.2-F4/ 3.6.2-F5** e conforme os resultados também apresentados no **ANEXO II** para o sistema reacional **67.2**, os seguintes ésteres e seus respectivos *m/z* podem ser descritos:

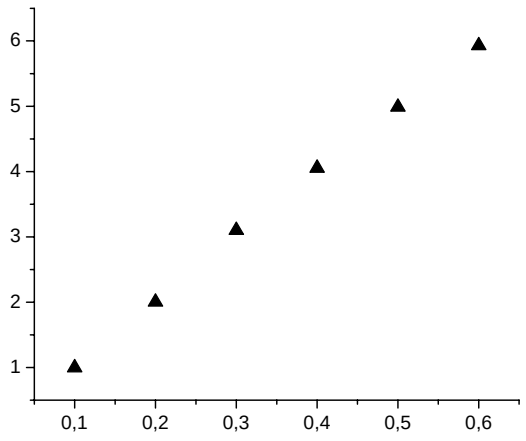
- caprilato de etila: *m/z* 172, *m/z* 142, *m/z* 127, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 88 (pico base), *m/z* 73, *m/z* 57, *m/z* 43, *m/z* 29, *m/z 27 e m/z 14*.
- caprato de etila: *m/z* 200, *m/z* 171, *m/z* 155, *m/z* 143, *m/z 1*29, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 88 (pico base), *m/z* 73, *m/z* 60, *m/z* 41 e *m/z 39*.
-laurato de etila: *m/z* 228, *m/z* 199, *m/z* 183, *m/z* 171, *m/z* 157, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 88 (pico base), *m/z* 73, *m/z* 57, *m/z* 43, *m/z* 29 e *m/z* 27.
- miristato de etila: *m/z* 227, *m/z* 211, *m/z* 199, *m/z* 185, *m/z* 171, *m/z* 157, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 88 (pico base), *m/z* 73, *m/z* 57 e *m/z* 41.
-palmitato de etila: *m/z* 284, *m/z* 255, *m/z* 241, *m/z* 227, *m/z* 213, *m/z* 199, *m/z* 185, *m/z* 171, *m/z* 157, *m/z* 143, *m/z* 129, *m/z* 115, *m/z* 101, *m/z* 88 (pico base), *m/z* 70, *m/z* 57, *m/z* 41 e *m/z* 39.
-oleato de etila: *m/z* 264, *m/z* 222, *m/z* 180, *m/z* 152, *m/z* 137, *m/z* 123, *m/z* 101, *m/z 88, m/z* 83, *m/z* 69, *m/z 55* (pico base), *m/z* 41 e *m/z* 27.

3.6.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA – CLAE

A determinação das concentrações dos ésteres etílicos (totais) por cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para as reações com óleos de amêndoas, etanol e KOH. A finalidade destas reações (como já, anteriormente descrito) foi determinar até que ponto a acidez contida nos óleos podem influenciar a separação espontânea de fases e conseqüentemente os rendimentos reacionais.

Como padrão interno utilizou-se tricaprilina e como padrão do analito foi utilizado o melhor resultado em biodiesel etílico de amêndoas de macaúba - **sistema reacional 4** (óleos de amêndoas, etanol, KOH) após o tratamento (refino). A amostra deste biodiesel foi eluida em placa cromatográfica CCD (para remoção dos resíduos de impurezas: MG, DG e AG) e novamente tratado para ser utilizado como padrão (em ésteres totais) para que sejam comparados ésteres presentes nos sistemas reacionais nos ensaios posteriores. Construiu-se uma curva de calibração, utilizando percentuais em volume fixo de padrão interno (tricaprilina) e volumes variáveis do padrão.

A curva de calibração foi construída com base nos resultados das integrações das áreas dos picos de interesse (obtidos por HPLC), correlação da área relativa (área do padrão/área do padrão interno) com as áreas dos respectivos padrões e obtenção de equação linear para a determinação dos rendimentos reacionais. A curva de calibração dos ensaios realizados para a correlação das áreas relativas (área do padrão/ área do padrão interno) com as concentrações do padrão (com volume fixo de padrão interno) está descrita na **Figura 3.6-F1**.



A **Figura 3.6.3-F2** apresenta o cromatograma do biodiesel etílico de macaúba (padrão).

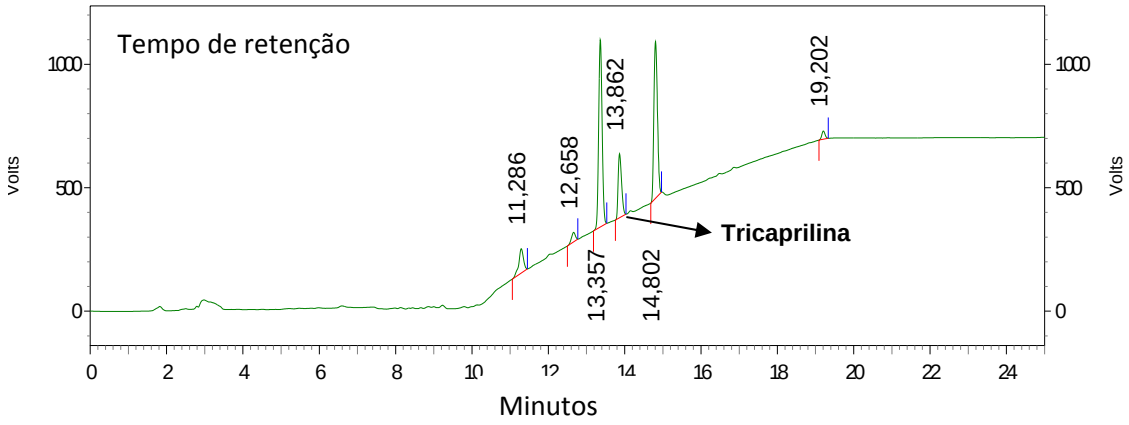


Figura 3.6.3-F2: Cromatograma (CLAE) de biodiesel (etílico) de óleos de amêndoas de macaúba.

Para a análise do cromatograma apresentado na **Figura 3.6.3-F2** , bem como para análise dos cromatogramas apresentados no **ANEXO II,** foram considerados os picos da tricaprilina, próxima ao tempo de retenção de 13,8 min e os picos (considerados ésteres totais) próximos aos tempos de retenção de 11,3 min;12,7 min;13,3 min, 14,8min e 19,2min.

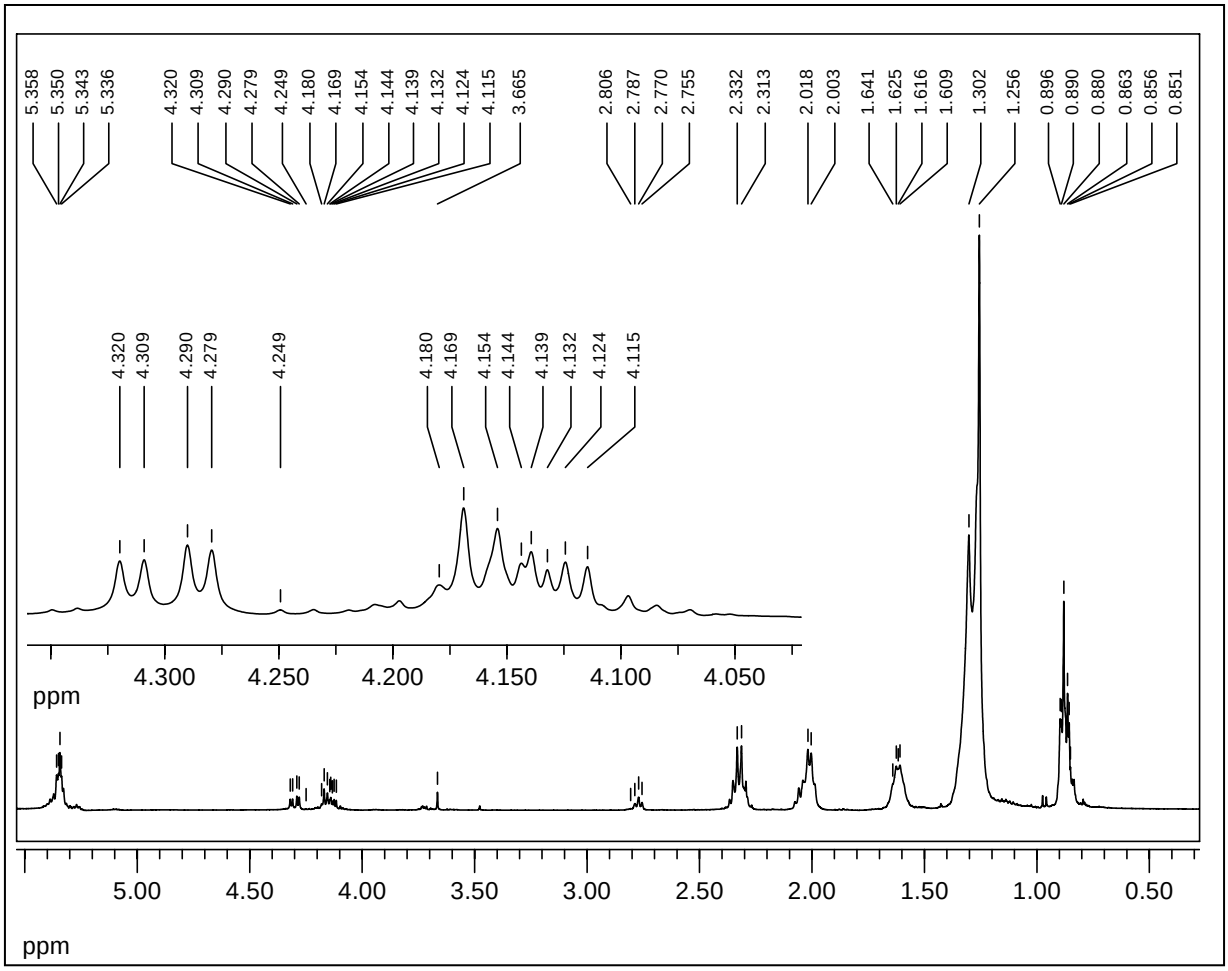
3.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN

3.7.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON: RMN – 1H DO ÓLEO DE MACAÚBA E DE SEUS RESPECTIVOS ÉSTERES (BIODIESEL: ETÍLICO E METÍLICO)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton: RMN – 1H do óleo de macaúba e de seus respectivos ésteres (biodiesel: etílico e metílico) foram analisados com base em dados da literatura [143].

A **Figura 3.7.1-F1** apresenta o espectro ^{1}HRMN dos óleos extraídos das amêndoas de macaúba.

A **Figura 3.7.1-F2** apresenta o espectro ^{1}HRMN dos óleos extraídos do mesocarpo de macaúba.



3.7.1-F2: Espectro ampliado do óleo extraído do mesocarpo de macaúba.

Analisando os espectros de óleos de macaúba, observa-se um tripleto próximo a 0,9 ppm correspondentes aos prótons de **H**$_3$C- terminais da cadeias dos TG, os prótons de –C**H**$_2$- da cadeia linear em 1,3 ppm, os prótons dos grupos metilênicos –C**H**$_2$- nos carbonos α e β vizinhos à carbonila, respectivamente próximos a 2,3 e 1,2 ppm; os prótons metilênicos –C**H**$_2$-C= vizinhos aos carbonos insaturados da cadeia linear próximos a 2 ppm, um quadruplete próximo a 4,1 ppm e um quadruplete próximo a 4,3 ppm correspondentes ao prótons **H**$_2$C- do glicerol, dois multipletes próximos em 5,3 e 5,3 ppm correspondente respectivamente ao próton **H**C- do glicerol e aos prótons dos carbonos olefínicos dos TG.

A determinação dos rendimentos utilizando-se espectroscopia por ressonância magnética nuclear de próton (^{1}HRMN) foi realizada para os sistemas reacionais nos quais foram utilizados como reagente-solvente o metanol, uma vez que, os prótons do **H_3**C-OOC- dos ésteres metílicos de macaúba também apresentaram uma absorção característica em singleto de 3,60-3,70 ppm. (**Figura 3.7.1-F3**)

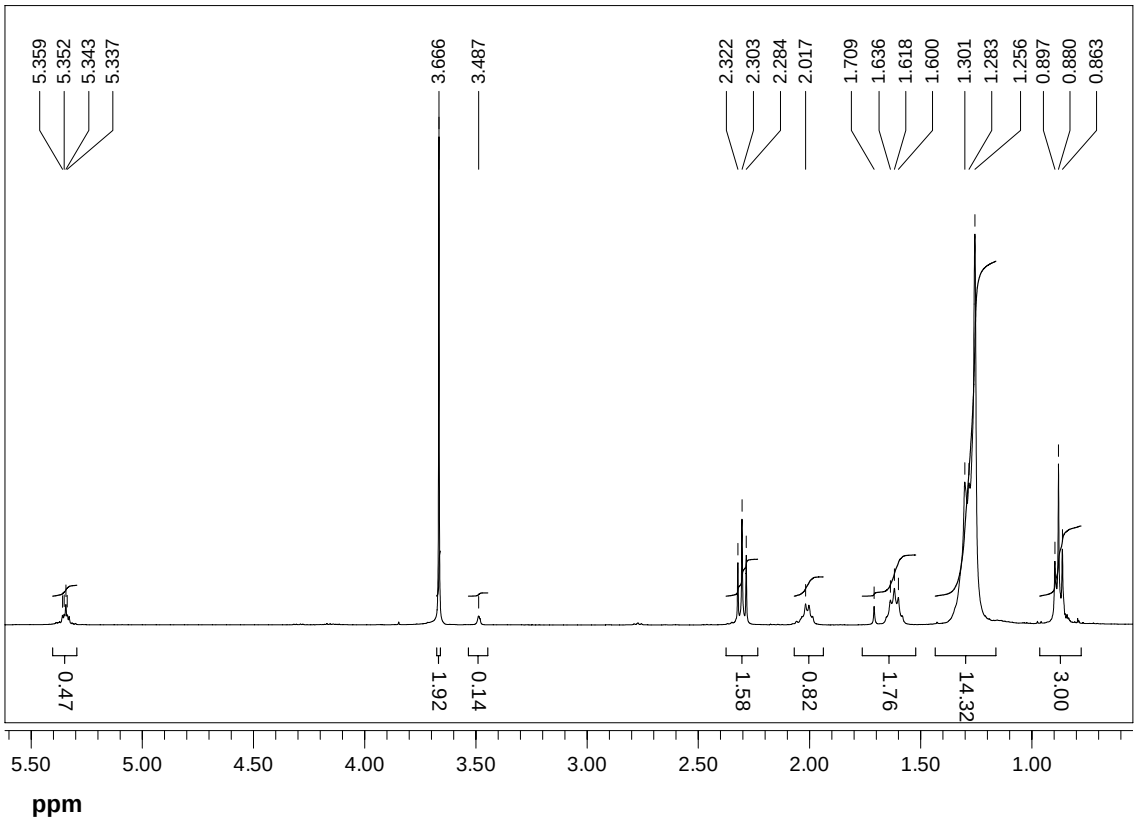


Figura 3.7.1-F3: Espectro ^{1}HRMN ampliado dos ésteres metílicos de macaúba.

Os cálculos dos rendimentos em ésteres metílicos foram determinados pela equação: $Y\% = 100(2A_1/3A_2)$, conforme os dados verificados em trabalhos de Gelbard (1995), onde Y% corresponde ao percentual de rendimentos reacionais em esteres metílicos, A_1 = integral da área verificada para os prótons dos grupos metóxi (singleto próximo a 3,7 ppm), A_2 = integral da área verificada para os prótons dos grupos α-carbonil metileno (tripleto próximo a 2,3 ppm).

Os ésteres etílicos de macaúba apresentaram um quarteto característico em 4,10-4,2 ppm correspondente aos prótons dos grupos –C**H$_2$**-O-CO- dos ésteres etílicos. Esta absorção também é verificada para os prótons (**H**) dos grupos R_1-COO–C**H$_2$**-CH-R_2 presentes nas cadeias do “glicerol” dos TG dos respectivos óleos de origem **(Figura 3.8-F1)**, o que proporciona uma maior dificuldade em determinação dos rendimentos a semelhança dos procedimentos descritos para as determinações com ésteres metílicos.

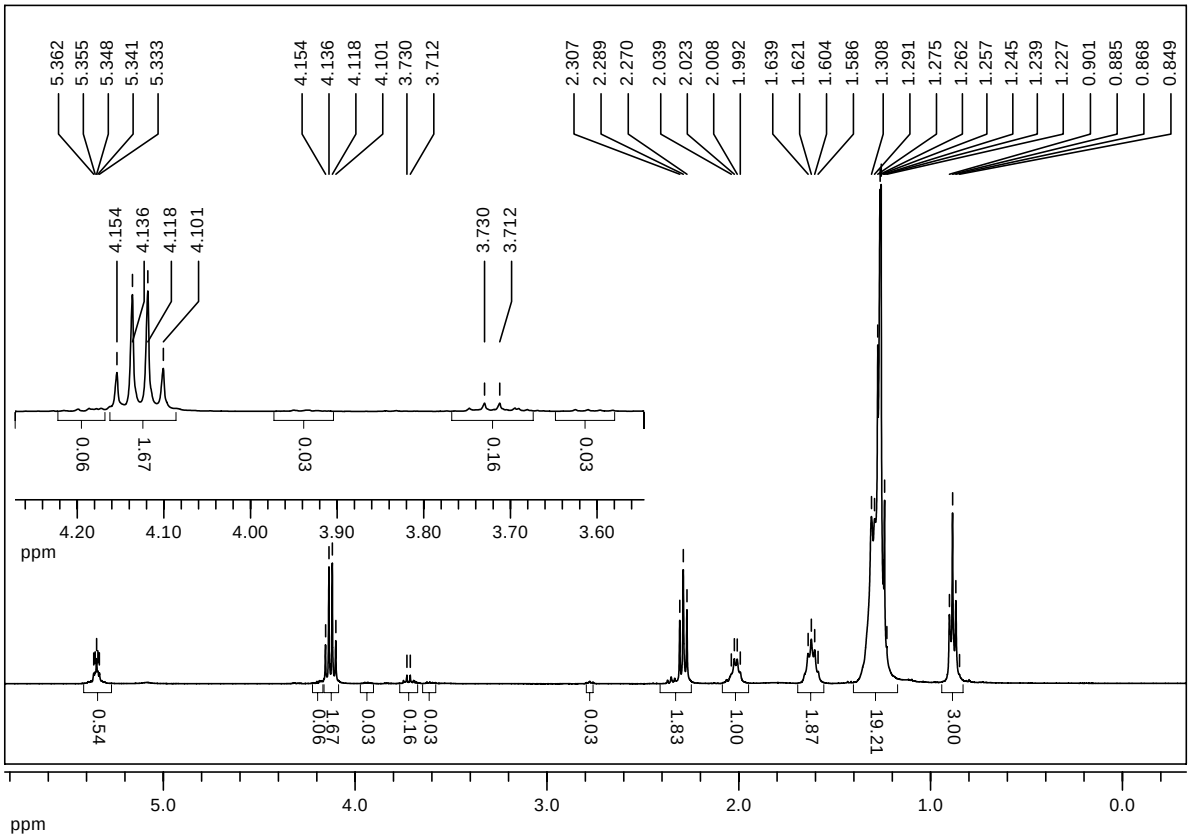


Figura 3.7.1-F4. Espectro ^{1}HRMN ampliado dos ésteres etílicos de óleos de amêndoas de macaúba.

3.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERELHO

3.8.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS ESTERES-B100 (BIODIESEL: ETÍLICO E METÍLICO) DE MACAÚBA E SUAS MISTURAS COM DIESEL DE PETRÓLEO - B50.

As análises com espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas com ésteres (B100) metílicos e ésteres (B100) etílicos de óleos de amêndoas de macaúba para verificação de suas respectivas absorções (a partir de suas bandas características) e de suas comparações (em B50) com os sinais (bandas características) apresentados por absorções de hidrocarbonetos presentes nas amostras de diesel (B0).

A **Figura 3.8.1-F1** e a **Figura 3.8.1-F2** apresentam respectivamente os espectros de absorções na região do infravermelho do biodiesel metílico e do biodiesel etílico de macaúba (a partir dos óleos de amêndoas).

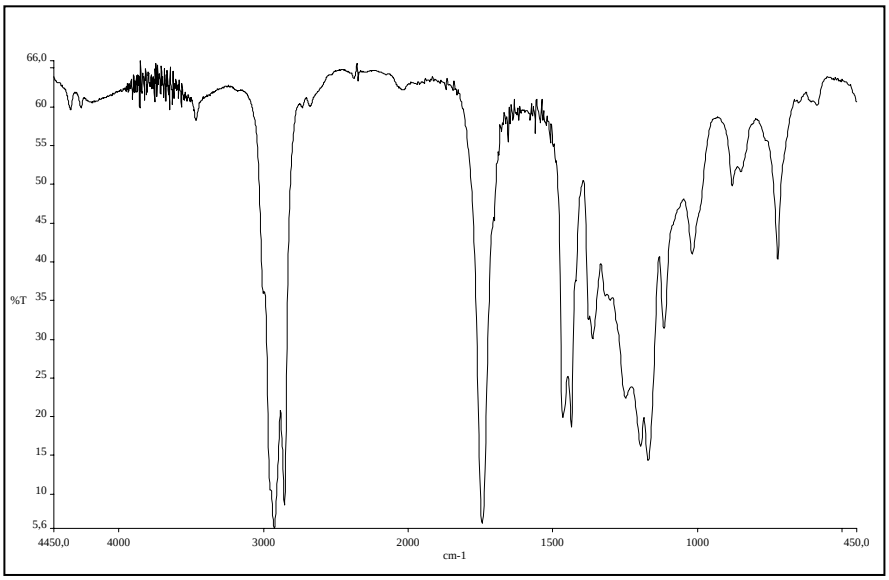
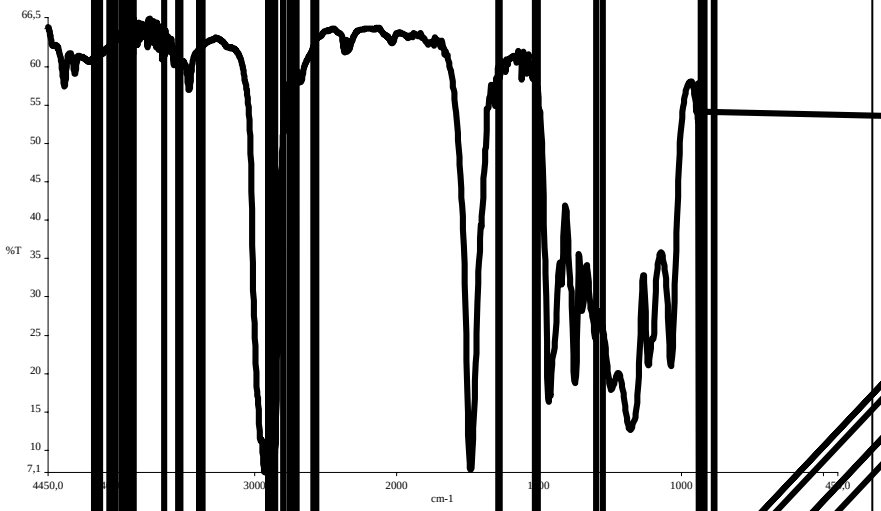


Figura 3.8.1-F1: Espectro de infravermelho do biodiesel (ésteres metílicos) de macaúba.



representa aos ésteres alquílicos

Figura 3.8.1-F3: Espectro de infravermelho do diesel (B0).

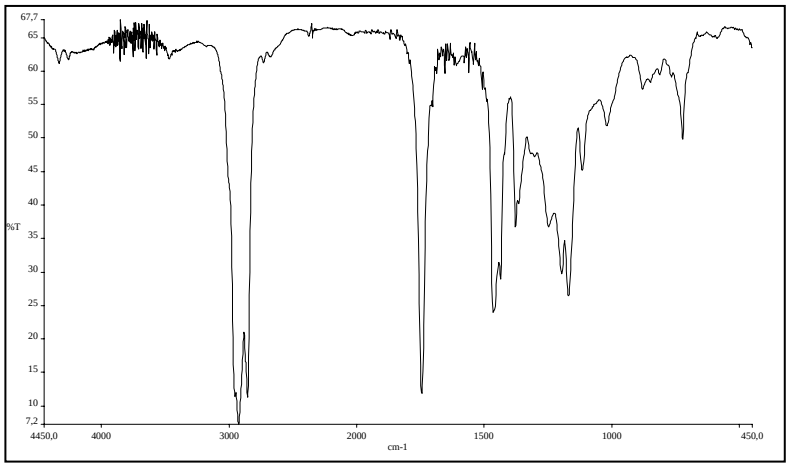


Figura 3.8.1-F4: Espectro de infravermelho de mistura de diesel e biodiesel metílico (B50) de macaúba.

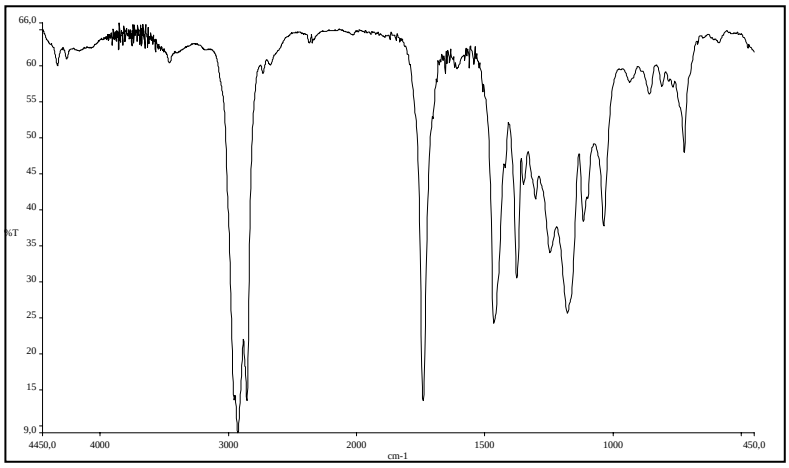


Figura 3.8.1-F5: Espectro de infravermelho de mistura de diesel e biodiesel etílico (B50) de macaúba.

No espectro do B0 (diesel mineral) não se observa a banda da carbonila, como esperado, porém, ao ser misturado, em proporção 1:1 (V/V) com biodiesel metílico ou etílico, verifica-se nestes espectros a presença significativa da banda de absorção referente à deformação axial -C=O (próximo a 1750 cm^{-1}) característica dos ésteres do biodiesel demonstrando a presença percentual (50% em volume) destes compostos na mistura com diesel.

A análise detalhada e comparativa dos espectros do B50 e do biodiesel puro (B100) na região da carbonila (~1750 cm^{-1}) mostra a variação na transmitância (T%) na banda da carbonila, ou seja, banda mais intensa para B100 do que para B50, ato que aplicado a soluções de menor concentração permitiria traçar uma curva de calibração (aplicando a **Lei de Lambert Beer: A = ε.c.l**) para a determinação posterior, de concentrações desconhecidas de biodiesel, misturada ao diesel de petróleo através da simples leitura da transmitância da banda do grupamento da carbonila. Essa é uma atividade para ser desenvolvida futuramente por outros membros do grupo, pois, por uma questão de tempo e por não estar nos objetivos iniciais do nosso trabalho, não foi aqui executada.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
-Óleos de macaúba	Extraídos das amêndoas e polpa (mesocarpo) conforme técnica descrita.
-Alcool etílico absoluto P.A. 99,9%	Crystalserv
-Alcool metílico absoluto P.A.	Prosint
-Hidróxido de potássio P.A.	Panamericana
-Hidróxido de sódio P.A	Merck
-Etóxido de potássio	DEGUSA
-Metóxido de potássio	DEGUSA
Etoxido de sódio	DEGUSA
Metóxido de sódio	DEGUSA
Ácido sulfúrico P.A.	Synth
Ácido clorídrico P.A. 37%	Synth
Sulfato de magnésio	Synth
-Bicarbonato de sódio	Synth
Acetato de etila	Across
-Hexano	Across
-Acetonitrila	Across
$CDCl_3$	Across
Tiossulfato de sódio	Synth
Éter etílico	Synth
Iodeto de potássio	Synth
Solução de wijs	Synth
Solução de Karl Fischer	Synth
Ácido acético glacial	Synth
Solução alcoólica de fenolftaleína	Synth
Cloreto de cobre II	Synth
Óxido de Vanádio	Synth

4.2 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS

4.2.1 TRATAMENTO DOS FRUTOS DE MACAÚBA

Os frutos de macaúba foram colhidos em 10 palmeiras localizadas no campus da USP de Ribeirão Preto. As palmeiras foram monitoradas por um período de 12 meses, sendo a colheita iniciada no mês de julho e realizada a cada 30 dias até o término do período descrito (no mês de junho).

Para a colheita dos frutos foram utilizados materiais de proteção, como luvas, calçados e vestimenta adequada, em vista da periculosidade dos espinhos (5 a 9 cm de comprimento) naturalmente presentes nas folhas, caules e cachos da palmeira macaúba *Acrocomia aculeata*.

Toda a colheita foi realizada manualmente e os frutos foram acondicionados em recipientes de plástico e encaminhados ao laboratório de pesquisa, no qual foram quantificados, selecionados, higienizados, pesados e processados para a extração do óleo. Os frutos com aparência de degradação elevada foram descartados.

Para a seleção dos frutos seguiu-se um padrão qualitativo de coloração do epicarpo, em tonalidades que foram correlacionadas com o índice de acidez apresentado em alíquotas retiradas do mesocarpo, mediante comprovação por cromatografia de camada delgada. Os frutos foram agrupados para o processamento de acordo com sua seleção (tonalidade – índice de acidez).

A seqüência dos procedimentos (previamente realizados) para o tratamento dos frutos incluiu as etapas de: retirada do epicarpo quebradiço (com marteletes), medida de massa epicarpo total, pesagem do mesocarpo com lenho e amêndoas, secagem em estufa, a 120°C durante 60 a 90 min, medida de massa do epicarpo total seco, mediada de massa do mesocarpo com lenho e amêndoas; retirada (manual) do mesocarpo utilizando-se, de **forma cuidadosa e com luvas de borracha**, de objetos cortantes: facas e lâminas; medida de massa do mesocarpo (separado do lenho e amêndoas), medida de massa do lenho com amêndoas, prensagem do lenho e separação cuidadosa das amêndoas, medida de massa do lenho, medida de massa das amêndoas, acondicionamento e armazenamento prévio dos constituintes do fruto em refrigerador a -10°C para posteriormente serem extraídos os conteúdos em óleos.

O endocarpo lenhoso foi cuidadosamente quebrado (um a um) em prensa mecânica (**ANEXO III3**), para retirada das amêndoas, evitando que estas, pudessem adquirir impurezas, por possíveis contatos com óleo do mesocarpo.

As amêndoas foram selecionadas, separadas em lotes e re-aquecidas em estufa (120 ºC por 15 a 20 min). Os lotes foram diferenciados de acordo com o estado de degradação e deformação das amêndoas. As amêndoas foram submetidas à pré-trituração e posteriormente submetidas, a processos de transesterificação, *in situ*, e a processos de extração do óleo por solvente.

Os processos de extração dos óleos das massas do epicarpo, do mesocarpo e das amêndoas foram realizados utilizando-se hexano, em sistema aquecido e equipado com condensador de refluxo, adaptado a um Extrator de Soxhlet. O solvente foi removido da massa do óleo, através de aquecimento em evaporador rotativo (temperatura de ~85°C) .

As massas de óleos, obtidas na extração, foram filtradas sob vácuo e material secante, sendo posteriormente submetidos à determinação das suas propriedades físico-químicas.

4.2.1.1. PROCESSOS DE SECAGEM DOS FRUTOS DE MACAÚBA

Os frutos de macaúba foram coletados sobre o solo após amadurecimento e queda natural. Depois de higienizados manualmente, limpos com tecido seco e escovados, os frutos foram selecionados em lotes, conforme a medida de suas massas.

Mediram-se as massas correspondentes ao epicarpo e as massas correspondentes ao restante dos frutos (mesocarpo + endocarpo + amêndoas). Ambos foram acondicionados em formas de alumínio e aquecidos em estufa a 120°C por 60 a 90 min e resfriados a temperatura ambiente na qual se mediram as massas, repetindo os processos de aquecimento e resfriamento até a medida de massa constante.

4.2.2 DETERMINAÇÕES DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE MACAÚBA

4.2.2.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

O ponto de fusão dos óleos de macaúba foi determinado com base no método AOAC-920.157 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists*.

Procedimento experimental

Mergulhou-se a extremidade de um tubo capilar no óleo líquido até obtenção de 15 cm de coluna. Fechou-se a extremidade oposta e resfriou-se o sistema a 0°C por período de 24h. Prendeu-se o tubo capilar a um termômetro de 100°C por meio de um anel de borracha, de modo que a substância do capilar ficasse junto ao bulbo do termômetro. Colocou-se o termômetro em outro tubo capilar dentro de um tubo de ensaio com água. Aqueceu-se lentamente o sistema com agitador magnético. O ponto de fusão considerado foi aquele em que o sistema tornou-se totalmente líquido.

4.2.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA

As determinações da densidade relativa dos óleos e do biodiesel de macaúba foram determinadas com base no método AOAC 920.212, 985.19 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists.*

Procedimento experimental

Padronização do picnômetro:

Lavou-se cuidadosamente um picnômetro de 50 ml de capacidade com solução de ácido crômico enxaguando-o várias vezes com água destilada. Após a limpeza, o picnômetro foi colocado imerso (totalmente preenchido) em banho com água destilada a 25^0 C de temperatura durante 30 minutos. Após este período o picnômetro foi enxugado com tecido limpo e submetido à medição de massa. Depois de medir a massa total do picnômetro com água, retirou-se a água e lavou-se o picnômetro com álcool etílico, seguido de éter etílico deixando-o secar completamente para a retirada dos vapores.

Após ser novamente submetido à medição de sua massa, o picnômetro padronizado foi imerso em banho de óleo (a ser analisado) a 25^0 C, repetindo-se o procedimento descrito, de forma análoga, a partir deste banho. Todo o procedimento foi repetido duas vezes para cada amostra. A média aritmética dos dois resultados de cada amostra de óleo foram aplicados na fórmula apresentada na **Equação 9**.

$$\mathbf{d_{óleo/água} = m_{óleo}/m_{água}} \qquad \textbf{(9)}$$

Sendo:

$\mathbf{d_{óleo/água}}$: a densidade relativa do óleo a 25 ºC em g/cm^3

$\mathbf{m_{óleo}}$: a massa experimental do óleo a 25 ºC em gramas

$\mathbf{m_{água}}$: a massa experimental da água a 25 ºC em gramas

4.2.2.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO (WIJS)

As determinações do índice de iodo índice (por ensaio experimental) dos óleos e do biodiesel de macaúba foram baseadas em método da AOAC – 920.159 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists*.

Procedimento experimental

Mediu-se 0,2g de óleo de macaúba em um erlenmeyer de 500 ml contendo 25 ml de tetracloreto de carbono. Com uma bureta de 50 ml adicionou-se 25 ml de solução de Wijs submetendo o sistema agitação por rotação suave. O sistema foi deixado em repouso por 30 min ao abrigo da luz e a temperatura próxima de 25 ºC. Adicionou-se 20 ml de solução de iodeto de potássio a 25% e 100 ml de agua previamente fervida e fria. Titulou-se o conteúdo como solução de tiossulfato de sódio 0,1N adicionado lentamente e com agitação constante até obtenção de cor fracamente amarelada. Adicionou-se 1 ml de solução de amido 0,5% (ocorre mudança de coloração para o azul) e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Analogamente foi realizada uma titulação do branco (ensaio realizado sem a presença da amostra).

Os resultados numéricos foram obtidos utilizando-se da **Equação 10**.

$$I_{iodo} = (V_b - V_a).f.1,27/m_a \quad (10)$$

I_{iodo}: índice de iodo

V_a: volume em ml da solução de tiossulfato de sódio 0,1N gasto na titulação da amostra de óleo

V_b: volume em ml da solução de tiossulfato de sódio 0,1N gasto na titulação do branco (ensaio realizado sem amostra).

m_a: massa de amostra de óleo em gramas

f: fator de correção da solução de tiossulfato de sódio 0,1N.

4.2.2.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDOS

O índice de peróxido dos óleos e do biodiesel de macaúba foi determinado com base no método AOAC-965.33 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists.*

Procedimento experimental

Adicionou-se iodeto de potássio (KI) em 250 mL de água, previamente fervida e contida em erlenmeyer de 500 ml de capacidade, até obtenção de solução saturada com excesso de sólido. Armazenou-se o conteúdo em frasco com tampa e na ausência de luz.
Preparou-se uma mistura com proporção 3:2 em volume, respectivamente de ácido acético clorofórmio. Mediu-se aproximadamente 5g de amostra de óleo em erlenmeyer de 250 ml. Adicionou-se 30 ml da solução de ácido acético: clorofórmio (3:2 em volume) agitando-se até a dissolução da amostra. Um volume de 0,5 ml de solução saturada de iodeto de potássio foi adicionado ao erlenmeyer permanecendo o sistema em descanso por 1min com agitação ocasional, após o qual foi acrescido com 30ml de água destilada e titulado com solução de tiossulfato de sódio 0,1 N até atingir um coloração alaranjada. Um volume de 0,5ml de solução aquosa de amido a 1% de amido foi adicionada e o sistema novamente titulado até o desaparecimento da coloração azul. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente.

Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na **Equação 11**.

$$IP = (V_b - V_a).N.f.1000/m_a \quad (11)$$

IP: índice de peróxidos em meq /1000g de amostra de óleo.

V_a: volume em ml da solução titulante gasta para a amostra de óleo

V_b: volume em ml da solução titulante gasta para a amostra do branco

m_a : massa de amostra de óleo em gramas

N: Normalidade da solução titulante.

f : fator de correção da solução de tiossulfato de sódio 0,1N

4.2.2.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

A determinação do índice de acidez para os óleos e para o biodiesel de macaúba foi determinado com base nos métodos ASTM D445-03/ ASTM D446-95 e AOAC – 940-28.

Procedimento experimental

Em um erlenmeyer de 125 mL de capacidade dissolveu-se 2g de amostra de óleo com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após adição de 2 gotas de solução 1% de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1N até coloração rósea persistente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. O procedimento foi acompanhado por medições potenciométricas com eletrodo mergulhado na amostra titulada. Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na **Equação 12.**

$$i = N.V.E.f/m \quad (12)$$

Onde:

i = índice de acidez em $mg_{KOH} / g_{óleo}$

N = volume de solução de base (KOH ou NaOH) gasto na titulação em ml

V = volume de base gasta na titulação em ml

E = equivalente-grama da base (NaOH ou KOH) em gramas

f = fator de correção da normalidade da solução da base

m = massa da amostra em gramas

O fator de correção da solução alcalina utilizada na titulação pode ser determinada por titulação de solução de biftalato de potássio.

Para a determinação do fator de correção **f** mediu-se uma massa de 0,4g de biftalato de potássio (P.A.) previamente seco em estufa a 120°C por 2h. Em um erlenmeyer de 250 ml dissolveu-se este sal com 75 ml de água e adicionou-se 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% titulando-se o sistema com solução de base 0,1N (NaOH ou KOH) até coloração levemente rosa.

Os valores resultantes da desta titulação foram utilizados para a determinação do fator de correção **f** conforme as **Equações 13** e **14**.

$$NR = m/V.E \quad (13)$$

$$f = NR/NE \quad (14)$$

Onde:

NR = Normalidade real em N
m = Massa de biftalato de potássio em gramas
V = Volume de base (NaOH ou KOH) em ml
E = Equivalente-grama do biftalato de potássio em MG
f = Fator de correção da solução de base
NR = Normalidade real
NE = Normalidade esperada em N

4.2.2.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA (KARL-FISCHER)

A determinação dos teores de água foi realizada com base no método de **Karl Fischer** conforme NBR 11348-05 descrito pela *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT) e conforme trabalhos de pesquisa realizados e descritos por HURTADO (2006).

Procedimento experimental

Em um erlenmeyer de 250 ml de capacidade adicionou-se 50 ml de metanol. O sistema foi fechado com tampa adaptada a uma bureta de 25 ml, agitação magnética suave, e medidor potenciométrico. Ligou-se o circuito indicador e ajustou-se o potenciômetro de modo a se obter um ponto de referência com uma circulação estável de corrente no eletrodo. Adicionou-se reagente de Karl Fischer (padronizado) em quantidades

apropriadas ao solvente, de modo a causar uma deflexão no medidor potenciometrico em relação ao ponto de referência, posicionando-se em um segundo ponto de referência, o qual será utilizado como ponto final. Adicionou-se cuidadosamente ao erlenmeyer, uma massa de amostra de óleo (próxima de 2g) medida por diferença e titulou-se com reagente de Karl Fischer padronizado até o ponto final.

Observação: é importante tampar o tubo de entrada da amostra o mais rápido possível, para evitar a absorção de umidade da atmosfera. Os resultados numéricos foram determinados pela **Equação 15**.

$$\mathbf{E_{K.F} = (5{,}6.V_{KF}.100)/m_a} \qquad \mathbf{(15)}$$

$\mathbf{E_{K.F}}$: Equivalente em água do reagente de Karl Fischer, em mg/ml
5,6 : massa de água padronizada para cada 1ml de reagente de Karl Fischer
$\mathbf{V_{KF}}$: volume de reagente de Karl Fischer padronizado gasto na titulação
$\mathbf{m_a}$: massa da amostra de óleo em g.

4.2.2.7 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR

A determinação do ponto de fulgor (flash point) foi determinada com base nos métodos ASTM D93-99 e NBR – 14598-00.

Procedimento experimental

Para a determinação do ponto de fulgor utilizou-se aparelho (**Figura 4.3.2.7-F1)** de vaso fechado Pensky-Martens (manual) - aparelho que consiste em uma cuba de ensaio, tampa, obturador, agitador, fonte de aquecimento, dispositivo de ignição, banho de ar e placa superior. O aparelho possui um adaptador ao qual foi cuidadosamente afixado um dispositivo de medição de temperatura – termômetro (ASTM número 88C) possuindo uma faixa indicada de + 90 ºC a 370 ºC e atendendo aos pré-requisitos da ASTM E 1. Para o dispositivo de ignição utilizou-se chama de gás (GLP) adaptado a registro controlador.
Procedimento: Adicionou-se 80 ml de óleo na cuba de ensaio do aparelho previamente padronizado, conforme norma NBR 14598, após o qual se ligou o agitador e posteriormente o aquecedor. Registrou-se o ponto de fulgor após a leitura no dispositivo de medição de temperatura no momento em que aplicação do dispositivo de ignição causou um primeiro relampejo no interior da cuba.

O aparelho foi desligado e repetiu-se o processo com outra alíquota, da mesma amostra, começando-se a medir (a cada 2°C) 28°C abaixo da temperatura do primeiro relampejo.

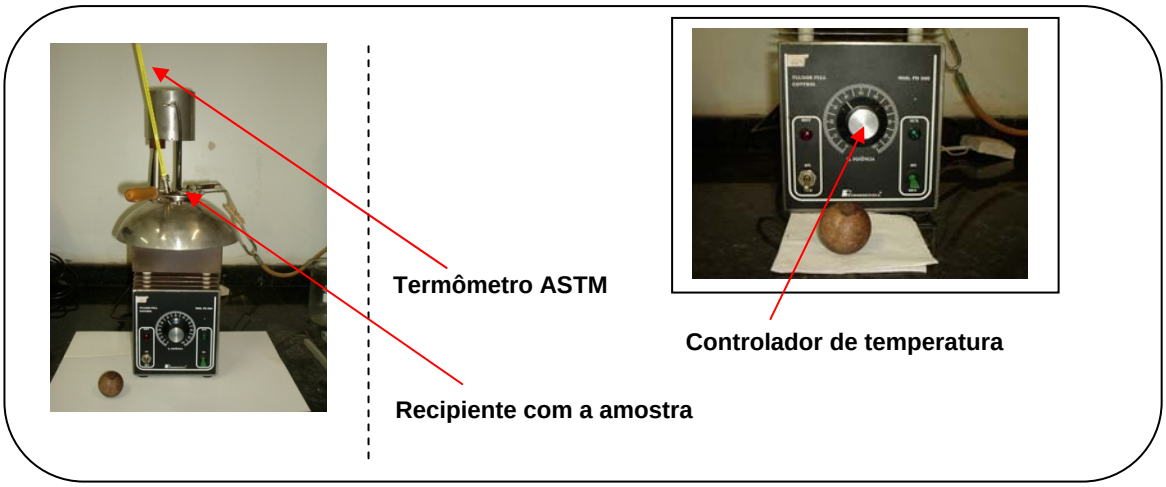


Figura 4.2.2.7-F1: Aparelho de vaso fechado Pensky-Martens utilizado para o ponto de fulgor.

4.2.2.8 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C

As determinações da viscosidade cinemática dos óleos e biodiesel de macaúba foram realizadas conforme os métodos ASTM D445-03/ASTM D446-00/ASTM E 77-98.

Procedimento experimental

As viscosidades do óleo e do biodiesel foram determinadas utilizando viscosímetro cinemático de vidro (Atlantic-Petrodidática) (**Figura 4.3.2.8-F1**). Para medir a viscosidade do biodiesel e diesel mineral utilizou-se viscosímetro padronizado em 2,835 cSt a 40 ºC, tempo de escoamento 556,54 s, constante 0,005094 cSt/s (aproximação 0,005 cSt/s) e incerteza estimada 0,3%. Para medir a viscosidade dos óleos de macaúba utilizou-se viscosímetro padronizado em 33,12 cSt a 40 ºC, tempo de escoamento 571,74s, constante 0,05793 cSt/s (aproximação 0,05 cSt/s) e incerteza estimada 0,3%. Após o acionamento e estabilização do aparelho viscosimétrico a 40 ºC utilizou-se uma seringa adaptada a uma mangueira de látex (funcionando como um sugador) conectada na parte superior do viscosímetro, colocou-se o óleo com nível superior ao último traço de aferição. Retirou-se a seringa e cronometrou-se o tempo gasto pelo líquido entre o primeiro e o segundo traço de aferição.

Os resultados obtidos foram determinados através da **Equação 16**.

$$\eta_{rel} = k.t \qquad (16)$$

η_{rel} : Viscosidade cinemática a 40 ºC em cSt/s

k: constante do viscosímetro 0, 005094 cSt/s

t: tempo gasto pelo óleo para percorrer a distância entre os dois traços de aferição

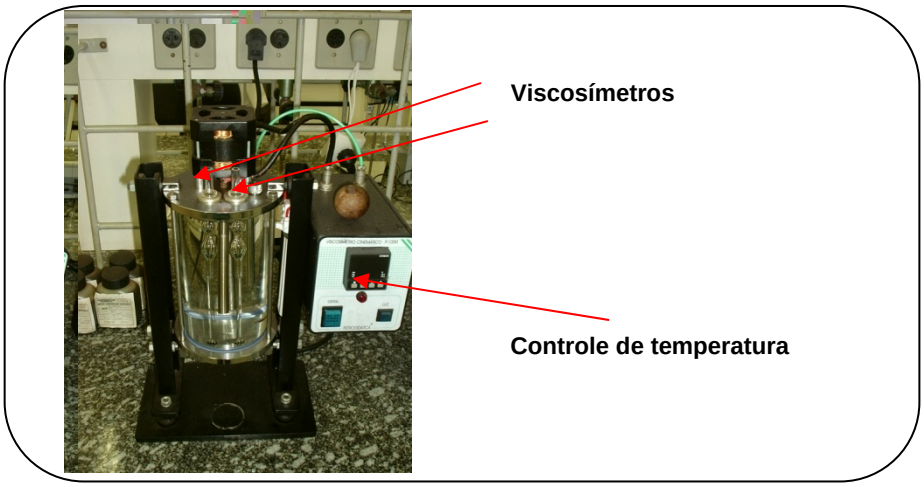


Figura 4.2.2.8-F1: Aparelho viscosímetro cinemático de vidro (Atlantic-Petrodidática) utilizado para a determinação das viscosidades dos óleos e biodiesel de macaúba.

4.2.2.9 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA (CLOUD POINT)

A determinação do ponto de névoa foi realizada com base no método ASTM D2500-99.

Procedimento experimental

Em um tubo de ensaio de 10ml adaptado em sistema conforme a **Figura 4.3.2.9-F1** adicionou-se a amostra e fechou-se o sistema com rolha de borracha adaptado a um termômetro digital calibrado em -50°C para temperatura mínima. Deve-se tomar o cuidado de manter o bulbo do termômetro em contato com a parte inferior do tubo contendo a amostra. O tubo contendo a amostra foi acondicionado (com discos de poliestireno) e fechado (com uma segunda rolha de borracha adaptada) dentro de um cilindro (jaqueta) teste. Em um cilindro de vidro de 1L adaptado a um segundo termômetro (referência) de mercúrio (com escala para -50°C) foi adicionado uma solução 1:1 em volume de acetona: éter etílico e gelo seco o suficiente para baixar a temperatura (lida no termômetro de

referência) do sistema até a temperatura considerada ideal para a realização do ensaio (conforme tabela em descrita na ASTM D 2500-99). Após atingir a temperatura desejada, o cilindro teste foi mergulhado no cilindro de vidro e neste mantido até o aparecimento (na parte inferior do tubo contendo a amostra) dos primeiros cristais de solidificação (um sinal mínimo de turbidez). O valor da temperatura, verificada no termômetro digital, no surgir deste primeiro sinal cristalização foi considerado como ponto de névoa após aproximadamente 15 medições com erro de 2°C ou no mínimo de 3 amostras.

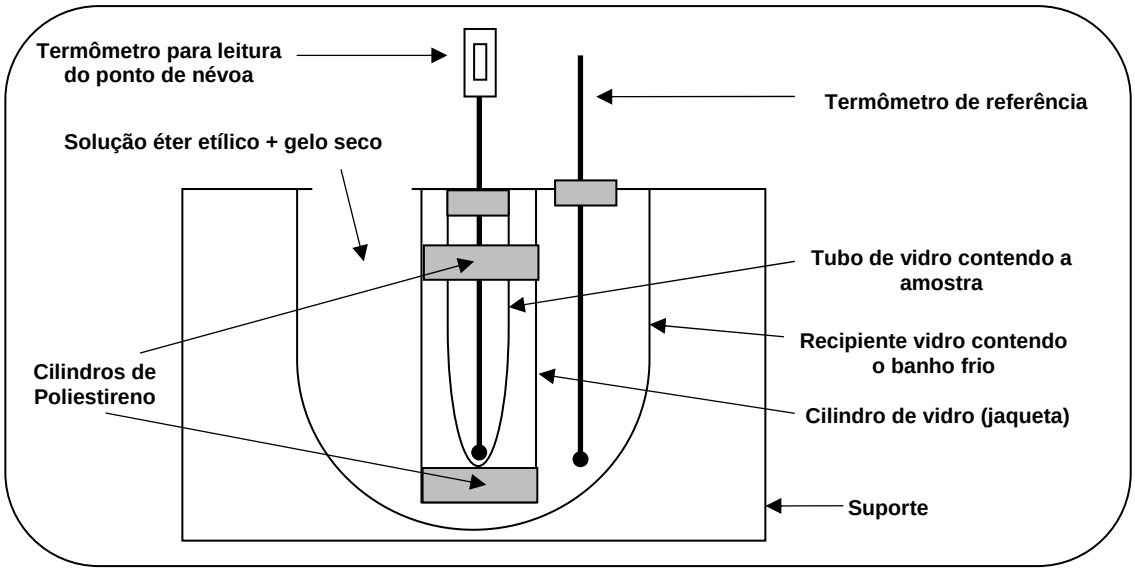


Figura 4.2.2.9-F1: Esquema dos equipamentos utilizados para a determinação do ponto de névoa

4.2.3 REAÇÕES COM UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS DE MACAÚBA

4.2.3.1 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE BÁSICA HOMOGÊNEA

Reações com alcóxidos e hidróxidos: Para cada experimento, as massas de álcool (metanol ou etanol) e catalisador (KOH, NaOH, etóxido de potássio em etanol, metóxido de potássio em metanol, etóxido de sódio em etanol ou metóxido de sódio em metanol) foram adicionadas em balão de fundo redondo, de duas bocas (mantido a temperatura e pressão ambiente), sendo a mistura submetida à agitação magnética por 15 min. A mistura resultante da reação de formação do alcóxido foi adicionada diretamente em outro balão de fundo redondo com duas bocas, contendo a massa de óleo desejada (amêndoa ou mesocarpo), sendo a mistura submetida a agitação magnética vigorosa por 15 min. Os

experimentos foram realizados em pressão ambiente e temperatura próxima de 35ºC. O desenvolvimento das reações foi monitorado por CCD com eluentes hexano: acetato de etila: ácido acético em proporções em volume de 10: 0,55: 0,28 respectivamente. Utilizando-se uma pipeta de 10 ml, devidamente limpa, retirou-se uma alíquota de 5 ml de cada sistema reacional, a qual foi neutralizada com ácido clorídrico, filtrada e resfriada a -10ºC em geladeira para posteriormente ser submetida a avaliação por CCD, CLAI e ^{1}HRMN. Após as reações de transesterificação, o conteúdo das reações foi transferido para um funil de separação.

4.2.3.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA HOMOGÊNEA E CATÁLISE EM FASE HETEROGÊNEA

Em um balão de vidro de 150 ml adicionou-se o catalisador (3 a 4% em massa para reações com H_2SO_4 ou equivalente em HCl e 4% para as reações com $CuCl_2$ e 5% para as reações com V_2O_5) e o solvente (proporção 1:1 em metanol ou etanol) submetendo o sistema a agitação magnética por 10 min. O conteúdo foi adicionado em balão de vidro de duas bocas contendo a massa de óleo (amêndoa ou mesocarpo). O sistema foi adaptado a um condensador de refluxo, tampas (rolha de borracha), termômetro de mercúrio e agitação magnética vigorosa, sendo aquecido (80 a 90ºC) por períodos de tempos monitorados com CCD. Para as reações com HCl e H_2SO_4 retirou-se com uma pipeta de 10 ml, devidamente limpa, uma alíquota de 5 ml da reação, a qual foi neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio e resfriada a -10ºC em geladeira para posteriormente ser submetida a avaliação por CCD, CLAE e ^{1}HRMN em comparação com alíquotas do óleo original. A reações com catálise em fases heterogênea ($CuCl_2$ e V_2O_5) foram submetidas a remoção do respectivo solvente através de evaporador rotativo para induzir o desequilíbrio de fases, após o qual a fase contendo biodiesel (com produtos de reações completas) foi submetido a determinação das características do produto.

4.2.3.3 INFLUÊNCIAS DA ACIDEZ PRESENTE NA AMOSTRA DO ÓLEO NA SEPARAÇÃO ESPONTÂNEA DE FASES GLICERINA-BIODIEDESEL

Para determinar a influência da acidez (em índice de acidez) na separação espontânea de fases glicerina – biodiesel foram utilizados para as reações, óleos originais, ou seja, após extração e tratamento, com diferentes valores de índice de acidez (determinados pelo método 965.32-AOAC) e misturas destes óleos com índice de acidez

4.2.4 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA COM UTILIZAÇÃO DIRETA DAS AMÊNDOAS DE MACAÚBA: MÉTODO IN SITU

Para a produção de biodiesel *in situ*, as reações de transesterificação foram executadas empregando os cocos semi-esmagados em condições de temperatura e pressão ambiente. O progresso da reação e a transformação completa, do óleo vegetal em ésteres de alquila mono-substituidos, foram monitorados através de cromatografia de camada delgada (CCD: gel de sílica aplicada em lâminas de alumínio da Merck, usando como eluente a mistura de hexano: acetato de etila: ácido acético (10: 0,55: 0,28). A massa de cocos-amêndoas de Acrocomia aculeata/ álcool etílico / KOH usados nas reações foram 300g / 119g / 9,5g respectivamente. Para cada reação, a massa de KOH foi dissolvida previamente no álcool etílico, acrescentando-se à solução resultante, as amêndoas, contidas em um liquidificador industrial (triturador-agitador), durante um período de 15 min.

A mistura total, depois de esmagada completamente, foi agitada por 15 min adicionais e submetidos à filtração sob pressão reduzida, em um filtro de placa sinterisada.

A massa, retida no filtro, foi lavada com etanol a quente (75 mL, três vezes), para extração completa do biodiesel e da glicerina presentes no resíduo sólido e comestível. O filtrado foi aquecido, em evaporador rotativo sob vácuo, para remover o excesso de solvente, permitindo-se, subseqüentemente, a decantação das fases G-B, em um funil de separação. Porém, a evaporação e recuperação de solvente, podem ser alcançadas por uma destilação simples à pressão atmosférica. O volume de biodiesel cru, obtido, depois da separação da fase inferior, contendo glicerina, foi neutralizado com ácido clorídrico e lavado com adições sucessivas de 15% em volume de água deionizada (sob agitação moderada) até a obtenção de fase aquosa com pH neutro. Os ésteres obtidos foram secos sobre $MgSO_4$ anidro e filtrados sob vácuo.

A glicerina foi acidificada com ácido clorídrico até pH = 2, ocorrendo formação de sistema bifásico separado em funil de separação. A fase superior, contendo AG e biodiesel residual, foi separada para tratamento posterior. A fase inferior, constituída de glicerina ácida, foi neutralizada (para pH = 7) empregando uma solução de hidróxido de potássio. O etanol e a água, contidos nesta mistura neutra, foram separados por destilação simples. O resíduo sólido (KCl) que precipitou, com a neutralização da fase inferior, foi retirado por filtração. O filtrado, contendo a glicerina, foi submetido à purificação através de destilação a pressão reduzida (> 10 mmHg) na presença de carvão ativado.

4.2.5 PROCESSOS DE REFINO DOS ÉSTERES METÍLICOS E ÉSTERES ETÍLICOS DE MACAÚBA

Os ésteres brutos foram submetidos a processos de refino, em conformidade com os seguintes procedimentos:

Processo A - adições sucessivas de água sob agitação, aplicação de secante, filtração à pressão reduzida.
Processo B - adições sucessivas de água sob dispersor (na ausência de agitação), aplicação de secante, filtração à pressão reduzida.
Processo C - neutralização, adição sucessiva de água (sob agitação), aplicação de secante, filtração à pressão reduzida.
Processo D - neutralização, adição sucessiva de água sob dispersor, na ausência de agitação, aplicação de secante, filtração à pressão reduzida.

4.2.6 CROMATOGRAFIA

4.2.6.1 CROMATOGRAFIA DE CAMADA DELGADA - CCD

A CCD de cada uma das amostras de óleos e sistemas reacionais foi realizada através da aplicação de alíquotas de 0,5uL em placa de sílica gel 60 F254 (merck, Darmstadt, Germany), utilizando como fase móvel, uma proporção em volume de 0,5: 9,5 de acetato de etila: hexano, para a verificação de eluições de TG e eluições conjuntas de AG/MG/DG e 0,55:0,28:10 em acetato de etila:ácido acético:hexano (para a verificação de eluições distintas de TG, AG, MG e DG. Estas combinações de solventes foram utilizadas conforme dados verificados na literatura [142,143] e as quantidades foram re-calibradas para os óleos e biodiesel de macaúba através de ensaios com combinações de diferentes teores dos respectivos solventes. Para verificação dos resultados, na placa de sílica, utilizou-se cubas contendo cristais de iodo, tomando-se o devido cuidado com seu manuseio em capelas devido aos vapores de iodo sublimado. As placas de sílica foram cuidadosamente acondicionadas e fechadas em sacos plásticos incolores, imobilizadas em placas de vidro incolor e submetidas à copia em scanner HP PSC 1410.

4.2.6.2 CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROSCOPIA DE MASSA

Para identificação dos ésteres metílicos e etílicos de macaúba por GC-MS foi utilizado cromatógrafo com fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas, marca Shimadzu, modelo QP 2010, com coluna capilar DB-17MS, com 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme, detector FTD, utilizando-se as seguintes condições:

- temperatura do injetor: 240 ºC; pressão de 88,2 kPa, fluxo total de 154,3 mL/min, temperatura inicial do forno: 200 ºC por 5 min, velocidade de aquecimento a 5 ºC/min até 230 ºC, permanecendo nessa temperatura por 15 min e He como gás de arraste. O espectro de massas foi obtido por impacto de elétrons a 70 eV. As análises dos espectros de massa foram realizadas por comparações da biblioteca eletrônica e através de dados da literatura [143,144].

4.2.6.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - CLAE

O equipamento utilizado para cromatografia liquida de alta eficiência foi um LC-10ATvp da Shimdzu, equipado com um sistema de gradiente para 4 solventes de tipo FCV-10ALvp, com detector de UV do tipo SPD-10Avp. A coluna utilizada foi uma Shim-pack CLC-ODS (M) – C18, de fase reversa, apresentando 4,6mm de diâmetro interno, 25cm de comprimento, tamanho de partícula de 5 micron com diâmetro de poro de 100ª. Também foi utilizada uma pré coluna analítica do tipo Shim-pack G-ODS (4)-C18, apresentando 4mm de diâmetro interno e ICM de comprimento. As determinações dos rendimentos dos ésteres alquílicos (metílicos e etílicos de macaúba foram determinados após a construção de curva de calibração com 6 pontos incluindo-se um padrão interno (tricaprilina). O padrão do analito foi obtido segundo métodos descritos por HURTADO (2006) e Mittelbach (1996).

No procedimento de análise, os solventes foram filtrados em um filtro Milipore de 0,45um e degaseificado com gás He. O volume de injeção foi de 20uL e o fluxo utilizado nos experimentos foi de 1mL/min. A temperatura da coluna se manteve constante a 40°C. Todas as amostras foram dissolvidas em uma solução de isopropanol-hexano na proporção de 5:4 (v/v).

Método: reservatório A contendo água, reservatório B contendo acetonitrila e reservatório C contendo uma solução isopropanol-hexano na proporção 5:4 (v/v). O tempo de análise foi de 25 min onde um gradiente ternário com dois gradientes lineares foram empregados: 20%A + 80%B em 0 min, 100%b em 10 min, 50%B + 50%C em 20 min e então foi realizada uma eluição isocrática com 50%B + 50%C nos últimos 5 min.

Para a curva de calibração, os ésteres de macaúba foram dissolvidos em uma solução de isopropanol:hexano na proporção 5:4 (v/v) para atingir uma concentração de 1% (v/v), chamada de solução estoque. Esta solução foi diluída com a mesma solução de solventes para preparar as soluções de calibração para a detecção no UV em concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6%. Em todos os padrões foi adicionado 0,4% de tricaprilina (padrão interno). As amostras dos produtos a serem quantificados foram preparadas com uma solução de isoropanol-hexano na proporção de 5:4 (v/v) para atingir uma concentração de 1% que foi chamada de solução estoque, em seguida, foi realizada uma diluição para uma concentração de 0,5% e esta amostra foi injetada no cromatógrafo líquido de alta eficiência para a análise. Também, em todas estas amostras foi adicionado 0,4% de tricaprilina (padrão interno).

4.2.7 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Bruker DRX 400 campo de 9,4 Tesla (freqüência ^{1}H: 400 MHz), equipado com sonda dual para ^{1}H e ^{13}C. Para as análises as amostras foram colocadas em tupos de 5 mm e dissolvidas em $CDCl_3$. As condições usadas no aparelho foram: 300K de temperatura; SF 400,13 MHz para ^{1}H e 100,61 MHz para ^{13}C.

4.2.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectro de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Marca Perkin-Elmes, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4450 – 450 cm^{-1}.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados apresentados, concluímos que os óleos dos frutos da palmeira macaúba Acrocomia aculeata possuem características potencialmente importantes para serem utilizados como matéria prima na obtenção de biodiesel (ésteres etílicos e ésteres metílicos) podendo-se serem utilizados tanto na catálise homogênea em meio básico (com KOH, NaOH, CH_3CH_2OK, CH_3CH_2ONa CH_3OK e CH_3ONa) e em meio ácido (HCl e H_2SO_4) quanto em catálise heterogênea com catalisadores ($CuCl_2$ e V_2O_5) em fase sólida. As reações com catalisadores básicos foram consideradas satisfatórias para os óleos de amêndoas com índice de acidez inferiores a 6,5 $mg_{KOH}/g_{ÓLEO}$ e proporções em óleos: etanol (ou metanol): catalisador respectivamente iguais ou próximas a 3: 1(ou 0,7): 1,5% em KOH ou equivalente. Os óleos de amêndoas com acidez elevada podem ser submetidos à correção desta acidez através de misturas com óleos de menor acidez e o resultado para ocorrência de separação espontânea de fases (fase com biodiesel e fase com glicerina) pode ser satisfatoriamente prevista com a correlação matemática dos dados da neutralização obtidos por titulações da acidez das amostras.

Para os óleos do mesocarpo, foram consideradas satisfatórias as reações com 3% em massa de catalisador (H_2SO_4 ou HCl equivalente) para proporções 1:1 em massa de óleo: álcool (metanol ou etanol).

As reações com óleos de macaúba (amêndoas e mesocarpo) sob catálise (etanólise e metanólise) heterogênea (utilizando $CuCl_2$ e V_2O_5) foram consideradas plenamente satisfatórias, inéditas e inovadoras para a obtenção de biodiesel (ésteres etílicos e ésteres metílicos) de macaúba, uma vez que, não foi necessário nenhum tipo de tratamento prévio dos óleos, obtendo-se, independente dos teores de acidez e água nos óleos utilizados, rendimentos superiores a 99%. Outras vantagens verificadas nestas reações estão no fato da total recuperação do catalisador, através de filtração ou centrifugação, recuperação do solvente por destilação simples e conseqüente separação da fase contendo glicerina, obtenção de biodiesel (metílico ou etílico) sem a necessidade de tratamento (refino) dos óleos.

Para o tratamento dos ésteres (metílicos e etílicos) obtidos através de reações com óleo de amêndoas de macaúba, concluímos que para as reações envolvendo catalisadores básicos os melhores rendimentos podem ser obtidos utilizando-se a seguinte seqüência de processos: neutralização (com HCl 35%), adição sucessiva de água (1/5 em volume, sob agitação), aplicação de secante e filtração à pressão reduzida.

Para as características físico-químicas determinadas e analisadas concluímos que o biodiesel (metílico e etílico) de macaúba (para B100 e misturas B2, B5, B10, B20, B30, B50 e B80) está dentro das seguintes especificações:

- brasileiras (ANP): densidade relativa (15°C/15°C), viscosidade cinemática (40°C), índice de acidez, ponto de fulgor, teor de água, ponto de névoa, conteúdo em ésteres e conteúdo em solvente (metanol e etanol).

- americanas (ASTM): densidade relativa (15°C/15°C), viscosidade cinemática (40°C), índice de acidez, ponto de fulgor, teor de água e ponto de névoa (para U.S. Department of Energy).

- européias (prEN 14214): densidade relativa (15°C/15°C), viscosidade cinemática (40°C) para B2/B5/B10 metílicos e B2/B5/B10/B20 e B30 etílicos, índice de acidez, ponto de fulgor, teor de água, ponto de névoa, conteúdo em ésteres, índice de iodo e conteúdo em solvente (metanol).

Os valores dos pontos de névoa e índice de iodo do biodiesel de macaúba demonstram o sucesso que esta mistura biocombustível representa para os critérios de exportação (exigências européias para o índice de iodo) e para regiões de clima frio (exigência de baixos pontos de névoa). O biodiesel de macaúba pode ser utilizado para corrigir o índice de iodo de biodiesel obtido de óleos de elevados teores de ésteres insaturados como os óleos de soja e girassol.

O biodiesel obtido a partir da utilização direta das amêndoas de macaúba através de transesterificação com KOH estão plenamente em concordância com Doze Princípios da Química Verde, demonstrando a importância deste biocombustível (renovável) com finalidades de redução dos prejuízos ambientais, quando comparados aos combustíveis não renováveis.

Tendo em vista os resultados favoráveis, obtidos e descritos, consideramos a utilização plenamente satisfatória, de ambos os óleos (do mesocarpo e amêndoas) obtidos dos frutos da palmeira macaúba *Acrocomia aculeata,* para a obtenção de biodiesel (ésteres etílicos e ésteres metílicos) dentro dos métodos e procedimentos descritos no presente trabalho. Ficam desta forma, disponíveis e sugeridos, importantes dados, estudos, determinações e informações sobre esta oleaginosa de grande potencial, para serem utilizados em benefício não somente da sociedade, mas para o meio ambiente, a pesquisa e preservação das palmeiras.

Paralelamente, para a continuidade das pesquisas sobre o biodiesel de macaúba, são feitas as seguintes sugestões:

a) Desenvolvimento e construção de equipamentos e máquinas que possam, de forma eficiente separar os constituintes (epicarpo, mesocarpo, lenho e

amêndoas) dos frutos de macaúba para o melhor aproveitamento e conservação das qualidades de seus óleos.

b) Determinar as concentrações desconhecidas de biodiesel misturado ao diesel mineral utilizando espectroscopia de infravermelho (IV) e Lei de Lambert Beer.

c) Determinação da influência e do comportamento dos sistemas reacionais (etanólise e metanólise: de óleos de amêndoas de macaúba) com a troca combinada de solventes e catalisadores (metanol: etóxidos, etanol: metóxidos).

d) Determinação para o biodiesel de macaúba das características: número de cetano, resíduo de carbono, corrosividade ao cobre e enxofre.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Shreve, N. R.; Junior, B. A.J.; Indústria de Processos Químicos, Guanabara, **1997**, cap.4,38; 42-57, 615-637.

[2] http://www.greenpeace.org/brasil/, acessado em 25/02/**2006**.

[3]http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/13537.html, acessado em 12/05/**2006**.

[4]http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/14210.html, acessado em 12/03/**2007**.

[5] http://www.carbonobrasil.com/simplenews.htm?id=120615, acessado em 06/04/**2007**.

[6]http://360graus.terra.com.br/ecologia/default.asp?did=24016&action=reportagem, acessado em 01/02/**2007**.

[7] http://www.dw-world.de/dw/article/0,2144,350218,00.html, acessado em 16/03/**2007**.

[9]http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/13537.html, acessado em 23/06/**2007**.

[10]http://agenciact.mct.gov.br/index.php/content/view/14166.html, acessado em 1/05/**2007**.

[11] Matar, S.; Hatch, L.; Chemistry the Petrochemical Process, Gulf Publishing Company, Texas, **2000**.

[12] Wauquier, J. P.; Petroleum Refining; Technip; França, **1994**.

[13]http://www.wwf.org.br/informacoes/questoes_ambientais/desenvolvimento_sustentavel/index.cfm, acessado em 12/12/**2006**.

[14] Al-Widyan, M.; Tashtoush, G.; Abu-Qudais, M.; Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, *Fuel Processing Technology*, **2002**, *76*, 91-103.

[15] Specchia, S.; Tillemans, F. W. A.; Oosterkamp, P. F.; Saracco, G.; Conceptual design and selection of a biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit, *Journal Power Sources*, **2005**, *145*, 683-690.

[16] Sheehan, J.; Camobreco, V.; Duffield, J.; Graboski, M.; Shapouri, H.; Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in as Urban Bus. Colorado: National Renewable Energy, **1998**. 286 p.

[17] Yamane, K.; Ueta, A.; Shimamoto, Y; The Fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, Nagoya, (COMODIA 2001), July 1.4, Influence of Physical and Chemical Properties of Biodiesel Fuel on Injection, Combustion and Exhaust Emission Characteristics in a DI-CI engine, **2001**, p. 402-409.

[18] Akimoto, H.; Global Air Quality and Pollution, *Science*, **2003**, *302*, 1716-1719.

[19] Tan R.R.; Culaba, A. B.; Purvis, M. R. I.; Carbon balance implications of coconut biodiesel utilization in the Philippine automotive transport sector, *Biomass & Bioenergy*, **2004**, *26*, 579-585.

[20] Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.

[21] Mittelbach, M.; Tritthart, P., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, III. Emission Test using Methyl Esters of Used Frying Oil, *Journal of the American Oil Chemists'Society*, Vol. *65*, n. 7, pp.1185–1187, **1988**.

[22] Nag, A.; Bhattacharya, S.; De, K. B.; New utilization of Vegetable Oils, *JAOCS,* V. *72*, n 12, pp.1591-1593, **1995**.

[23] Malinakov & H., and D. Petrikov & Proceedings V pt. International Conference *"BIODIESEL"* Oct. 13-14, VSCHT Pardubice, Czech Republic, pp. 54-56, **1993**.

[24] Scholl, K.W.; Sorenson, S.C. In Alternate Fuels: A Decade of Success and Promise; Bata, R.M., Ed.; *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, PA, **1994**; pp. 555-567.

[25]http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2007/03/07/materia.2007-03-07.6523147048/view, acessado em 19/06/**2007**.

[26]http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/agosto2003/ju225pg04a.html, acessado em 01/05/**2006**.

[27] http://www.cnpso.embrapa.br/noticia/ver_noticia.php?cod_noticia=399, acessado em 27/07/**2007**.

[28] http://www.aboissa.com.br/, acessado em 21/03/**2004**.

[29]http://www.iea.sp.gov.br/OUT/verTexto.php?codTexto=7358, acessado em 25/10/**2006**.

[30] Motta, P. E. F.; Curi, N.; Filho, A. T. O.; Gomes, J. B. V.; Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais, *Pesq. agropec. bras*.; vol.37; no 7; Brasília, July; **2002.**

[31] Moore, W.J.; Físico Química; *LTC*, **1968**, cap.2; 40-49.

[32] Shay, E. G. *Biomass and Bioenergy* **1993**, *4*, 227-242.

[33] http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp, acessado em 03/03/**2006**.

[34] Hilsdorf, J. W.; Barros, N. D. B.; Tassinari, C. A. ; Costa, I.; Química Tecnológica, Ed. Thomson; **2004**.

[35] Mahallawy, F. E.; Haik, S. E. D.; Fundamentals and Technology of Combustion, Ed. Elsevier, **2002**.

[36] Lyons, W. C.; Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering; Ed. Gulf Publishing Company, Texas, V. 1; **1996**.

[37] http://www.pgtech.com.br/geologia_do_petroleo.pdf, acessado em 25/03/**2007**.

[38]http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/6953_3.PDF?NrOcoSis=19750&CdLinPrg=pt, acessado em 02/03/**2007**.

[39]http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo(2).pdf, acessado em 30/03/**2007**.

[40] http://elpetroleo.aop.es/indexelpetroleo.asp, acessado em 21/10/**2006**.

[41]http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/petroleo/index.html&conteudo=./energia/petroleo/petroleo.html, acessado em 20/04/**2007**.

[42] http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp, acessado em 20/04/**2007**.

[43] http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/BE21/artigo_rahoma.htm, acessado em 21/04/**2007**.

[44] Muhlen, C. V.; Zini, C. A.; Caramão, E. B., Marriott, P.; *Quim. Nova,* Vol. 29, No. 4, 765-775, **2006.**

[45] Gonçalves, M. L. A.; Mota, D. A. P.; Teixeira, A. M. F.; Teixeira, M. A. G.; Bol. téc. Petrobras, Rio de Janeiro, *47* (2/4): 107 – 118, abr./dez. **2004**.

[46] http://www.ferbrax.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.ferbrax.com.br/portalbr/calandra.nsf/0/7A2FB4F682143AB203256DAD004D0E4F?OpenDocument&SGrandes+Consumidores, acessado em 21/03/**2006**.

[47] Schlosser, J. F.; Camargo, M. N.; Machado, P. R. M.; *Eng. Agríc., Jaboticabal, v.24, n.3, p.736-744, set./dez.* **2004***.*

[48] http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/motor.htm, acessado em 07/08/**2007**.

[49] http://www.petropam.com.br/dicas.htm, acessado em 27/03/**2007**.

[50] Santos, A. L.; Weber, L. M.; Moreira, T. Z. T.; *Análise conjuntural*, V. *28*, n. 1-2, p17, **2006**.

[51] Directiva 2001/58/CE da Comissão das Comunidades Europeias, **2001**.

[52] Pereira, P. A. P.; Andrade J. B.; *Q N*, *21*(6) (**1998**).

[53] Körbitz, W. *Renewable Energy* **1999**, *16*, 1078-1083.

[54] MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N.; Química Orgânica, 4 e d . Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, **1999**.

[55] SOLOMONS, T.W. Graham; FRYHLE, Craig Barton (**2002**) Química Orgânica, 7ed . , Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, VolI .

[56] Goldemberg, J.; Moreira, J. R.; Política energetic no Brasil, *Estud. av*. vol.19 no.55 São Paulo Sept./Dec. **2005**,

[57] Macedo, I. C.; Situação atual e perspectivas do etanol, *Estud. av*. vol.*21* no.59 São Paulo Jan./Apr. **2007.**

[58] Guimarães, J. L.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais, *Biodiesel*, **2006**, disponível emhttp://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/PreparoCompo sitos 6.pdf.

[59] MORETTO, E.; FETT, R. Composição e estrutura de óleos e gorduras e gorduras vegetais. In: Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na industria de alimentos. São Paulo, Varela, **1998.**

[60] Allinger, N. L.; et AL, Química Orgânica, 2, ed. Rio de Janeiro, LTC, p 961.**1995**.

[61] LEHNINGER, A. L. Lipídios e membranas. In:Princípios de Bioquímica. São Paulo: Sarvier,**1991**.

[62] BOBBIO, P. A. ; BOBBIO, F. O.; Lipídios. In: Química no Processamento de Alimentos. São Paulo,Varela, **2001**.

[63] BROCKERHOFF, H. (1971) Stereospecificanalysis of triglycerides. **Lipids,** Champaign, Vol. 6 , n.12, pp. 942-956.

[64] FORMO, Marvin W. etal (**1979**) Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 4 . e d. New York: Wiley Interscience Publication, Vol.I. , pp .192 -196.

[65] LORENZI G. M. A. C.; *Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. ex Mart*. – Aracacea: Bases para o extrativismo sustentável, Tese apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal, UFP, **2006**.

[66] MARTIUS, K. F. P. *Historia Naturalis Palmarum*, v.*2*, p.. 285-286, **1824**.

[67] LODDIGES, Historia *Naturalis Palmarum* v.*3*, n.8, 286p, **1845.**

[68] JACQUIN, N . J. von.; Selectarum Stirpium Americanarum Historia, 278, t. 169. **1763**.

[69] Novais, R. F.; ESALQ, Piracicaba, **1952**.

[70] ALVES, M. R. P.; DEMATTÊ, M. E. S. P. **Palmeiras:** características botânicas e evolução. Campinas: Fundação Cargill, 129p, **1987.**

[71] Tabai, S. A.; Propagação da Palmeira Macaúba *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Loddiges.Através de métodos *in vitro*.; Dissertação de Mestrado, EALQ-Piracicaba-SP, **1992.**

[72] POTT, A.; POTT, V.J. Plantas do Pantanal. Corumbá: Embrapa Pantanal,**1994**. 320p.

[73] GRAY, M. Palm and Cycad Societies of Australia. Disponível em: http://www.pacsoa.org.au/palms/Acrocomia/aculeata.html.

[74] ALVES, M. R. P.; DEMATTÊ, M. E. S. P. Palmeiras: características botânicas e evolução. Campinas: Fundação Cargill, **1987**. 129p.

[75] BONDAR, G. Palmeiras do Brasil. São Paulo: Instituto de Botânica, São Paulo, **1964**. n.2; p. 50-554.

[76] LUCENA, T. K.; O biodiesel na matriz energética brasileira, Monografia de bacharelado,UFRJ, Instituto de economia, **2004**.

[77] Walton, J., The Fuel Possibilities of Vegetable Oils, *Gas Oil Power33*:167–168 (1938). *Chem. Abstr.*. *33*:19396 (**1939**).

[77] Gerpen, J.H.V. et al, ASABE Distinguished Lecture Series No. 31, February, **2007**.

[78] KNOTHE, Gerhard, **2001**. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. Revista A&G, 47, Tomo XII, No. 2.

[79] Chavanne, G., Sur un Mode, d'Utilisation Possible de l'Huile de Palme à La Fabrication d'um Carburant Lourd (A Method of Possible Utilization of Palm Oil for the Manufacture of a Heavy Fuel), *Bull. Soc. Chim. 10*: 52–58 (**1943**). *Chem. Abstr. 38*:2183 (**1944**).

[80] http://www.elsbett.com.br/us/elsbett-diesel-technology/elsbett-injection-ystem.html, acessado em 12/02/**2007**.

[81] Costa, F. C.; Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, **2006**.

[82] Cunha, J. P. A.; Barbosa, J. A.; Produção de biodiesel: Um caso alemão; II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel Realização: Universidade Federal de Lavras e Prefeitura Municipal de Varginha, **2005**.

[83] http://paginas.agr.unicamp.br/energia/agre2006/pdf/92.pdf, acessado em 09/05/2007.

[84] Silva, W. S. D.; Dissertação de mestrado, UFPE, **2006**.

[85] Lima, P. C. R.; O biodiesel e a inclusão social; Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados, **2004**.

[86] Benedetti, O.; Plá, J. A.; Rathmann, R.; Padula, A. D.; *Teoria e Evidência Econômica, Passo Fundo, v. 14, Ed. Especial* **2006***.*

[87] Lois, E.; *FUEL* 86 (7-8): 1212-1213; **2007**

[88] Askew, M.F.; *INTERNATIONAL SUGAR JOURNAL, 105* (1259): 535-539; NOV;**2003.**

[89]Chavanne, C.G.; Belgian Patent, 422,877, Aug. 31, 1937; *Chem. Abs. 32*:4313 (**1938**).

[90] Gelbard, G. et al; *JAOCS*, Vol. 72, N. 10, **1995**.

[91] Karaosmanoglu,F.; et al, *Energy e Fuels, 10,* **1996,** 890-895.

[92] Mittelbach,M.; *B.T.,* 56, **1996,** 7-11.

[93] Siler-Marinkovic, S.; Tomasevic, A.; Transesterification of sunflower *in situ*, *Fuel*; **1998**, *77*, 1389-1391.

[94] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Transesterification of vegetable oils: a Review; *J.Braz.Chem.Soc*.; **1998**, *9*,199-210.

[95] Kaieda, M. et al.; *Journal of Bioscience and Bioengineering*, V. *88*, N. 6, 627-631, **1999**.

[96]Fangrui, M.; Hanna, M. A.; Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*; **1999**, *70*, 1-15.

[97] Neto,P.R.C.; et al.; *Quim.Nova*, *23* ,(4) ,**2000.**

[98] Holcapek,M.; et al.; *J.C.A*, 858,**1999,**13-31.

[99] Knothe,G.; .*JAOCS*, *83*, 10, (**2006**).

[100] Komers,K.;et al.; *Eur.J.Lipid Sci. Technol, 104,* **2002**, 728-737.

[101] Peter, S.K.F. et al.; *Eur.J.Lipid Sci. Tecnol. 104*, **2002**, 324-330.

[102] Antolin.G.; et al.; *Bioresource Technlogy*, *83*, **2002**, 111-114.

[103] Al-Widyan, M.I.; et al.; *Fuel Processing Technology*, *76* , **2002**; 91-103.

[104] Prankl, H.; High biodiesel quality required by Eupean Standards, *Eur. J. Lipid Sci. Technol*., **2002**, *104*, 371-375.

[105] Kerschbaum,S.; et al.; *Fue;l* 10 ;1016 ;08-001; **2003**.

[106] Lijka,B,J.; ett al.; *Chem Eng Tecnhnol* ;27; 11,**2004**.

[107] Sendzikiene,E.; et al.; *Eur.J.Lipid Sci. Technol* ,*106*, 831-836,**2004.**

[108] Loreto,E.;et al.; *Ind Eng Chem* ,44, 5353-5363,**2005.**

[109] Marchetti,J.M.; et al.; *R S E R, 10*, 1016, 08-006, **2005.**

[110] 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; *Quím.Nova*, **2005**, *28*,19-23.

[111] Meher,L,C,D.;et al.; *Renewable and Sustainabble Energy Reviews*. ;*10*, **2006** 248-268.

[112] Lin,C.Y.; et al.; *Fuel, 85*, 1743-1749,**2006.**

[113]Conceição, M.M. et al.; *Renewable & Sustainable Energy Reviews*; **2005.**

[114]Varma, M.N.; Madras, G.; *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, 46, (1): 1-6, JAN, 3, **2007**.

[115] Schober,S.; et al.; *Eur.J.Lipid Sci. Technol*.; *106*; 382-389,**2004.**

[116] Dunn, R. O.; *TRANSACTIONS OF THE ASABE*,(5): 1633-1641, SEP-OCT, **2006**.

[117] Gerhard, K.; Dunn, R. O.; Bagby, M. O.; The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19961201_gen-162.pdf.

[118] PARENTE, Expedito de Sá et alii., **2003**. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE.

[119] http://www.dabdoub-labs.com.br/ladetel/seminario.htm, Primeiro Congresso Internacional de Biodiesel, **2003**, Ribeirão Preto, SP.

[120] Decreto Nº 5.448, de 20 de maio de 2005; regulamenta o § 1 o do art. 2 o da Lei n o 11.097, de 13 de janeiro de **2005.**

[121] Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro de **2004**, Brasil.

[122] Resolução ANP nº 41, de 24 de novembro de **2004**,Brasil.

[123] Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de **2005**, Brasil.

[124] http://www.pirelliclubtruck.com.br/revistaclubtruck/ultimas/noticias.htm, acessado em 10/06/**2005**.

[125] Kulkarni,M.G.; et al .; *JCTB*, *81*, 1886-1893,**2006**.

[126] Nik, W.B.W., Ani, F.N., Masjuki, H.H.; *ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT*,*46* (13-14): 2198-2215, AUG, **2005**.

[127] Braipson-Danthine, S., Gibon, V.; *EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY, 109*, (4): 359-372, APR, **2007**.

[128] Dian, N. L. H.M.;Sundram, K.; Idris, N. A.*; EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY,* 109 (2): 147-156, FEB, **2007**.

[129] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.

[130] Warner, J. C; Cannon, A. S; Dye, K. M. *Environmental Impact Assessment Review* **2004**, *24*, 775-799.

[131] Bryant, L. *Science* **1965**, *148*, 211.

[132] Bryant, L. *Scientific American* **1969**, *221*, 108.

[133] Shay, E. G. *Biomass and Bioenergy* **1993**, *4*, 227-242.

[134] Körbitz, W. *Renewable Energy* **1999**, *16*, 1078-1083.

[135] Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.

[136] Schindlbuer, H. *Proceedings 1º International Conference on Standardization and Analysis of Biodiesel. FICHTE/ Technical University* **1996** Vienna, Austria.

[136] European Commission-DG XVII October **1997**. *Council Directive to the Quality of Petrol and Diesel Fuel*. Brussels. Belgium.

[137] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. *The Biodiesel Hanbook.* American Oil Chemistry Society Press (**2004**).

[138] Mittelbach, M.; Remschmidt, C. *Biodiesel. The Comprehensive Handbook*. Boersedruck Ges.m.b.H, Vienna (**2004**).

[139] Yuste, A. J.; Dorado, M. P. *Energy and Fuel*, **2006**, *20*, 399.

[140] Kasteren van J. M. N.; Nisworo, A. P. *Resources, Conservation and Recycling* **2006**, doi:10.1016/ j.resconrec.2006.07.005.

[141] Yesiloglu, Y. *J. Am. Oil Chem. Society*

[142] Hurtado, R. C.; Dabdoub, M. J.; Obtenção de ésteres etílicos (Biodiesel) a partir de diferentes óleos vegetais utilizado lípase imobilizada de Candida Antarctica, Dissertação de mestrado, FFCJRP-USP, **2006**.

[143] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Identificação espectroscópica de compostos orgânicos, Ed.6, Ed. LTC, Rio de Janeiro, **2000**.

[144] Wellings, D.; A Practical Handbook of Preparative HPLC, Ed. Elsevier, Oxford, **2006**.

[145] Dabdoub, M. J.; Barbosa, S. L.; Bortoleto, D. A.; Hurtado, G.R.,. Klein, S.I.; Cunha, C. R. Baroni, A.C. M., Santana, B. M., Andrade, P.B., Araújo, M.L., Catalisadores Ácidos de Fase Sólida em Reações de Esterificação, *29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,* **2005***.*

[146] Cunha, F. J.; Picoli, E. A. T.; Alfenas, A. C.; Gonçalves, R. C.; *SIF*, *v.30*, n. 6; 871-876; **2006**.

[147] AOCS. Official methods and recommended practices of in American Oil Chemists Society.15 ed.Virginia, **1990**, p.955.

[148] AOCS. Official methods and recommended practices of in American Oil Chemists Society.15 ed.Virginia, **1990**, p.951

[149] AOCS. Official methods and recommended practices of in American Oil Chemists Society.15 ed.Virginia, **1990**, p.956.

[150] ASTM, D2500, American National Standard, Part 71, **1990.**

[151] ASTM, D974-04, American National Standard, **2004.**

[152] Khan, A. K.; Research into biodiesel Kinetics & catalyst development, University of Queensland, maio, **2002**.

[153] Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, et al., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide , *APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL*, 73 (3-4): 317-326;maio,11, **2007**.

[154] Macedo CCS, Abreu FR, Tavares AP, et al. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification, *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, 17, (7), 1291-1296,novembro, **2006**.

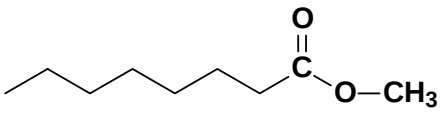
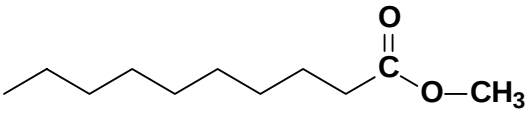
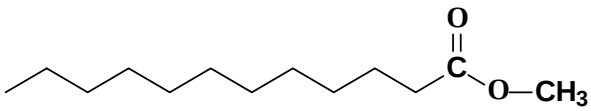
[155] Hong SJ, Seo JS, Ryu JY, et al., Structure and heterogeneous catalytic activity of a coordination polymer containing Cu(NO3)(2) and Cu(H2O)(2)(2+) units bridged alternatively by btp ligands (btp=2,6-bis(N '-1,2,4-triazolyl)pyridine), *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE*, 751, (1-3), 22-28, setembro,15, **2005**.

ANEXO I

ÉSTERES OBTIDOS NAS REAÇÕES PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE MACAÚBA

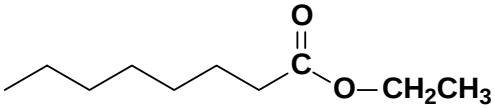
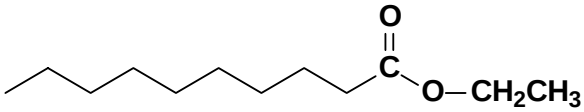
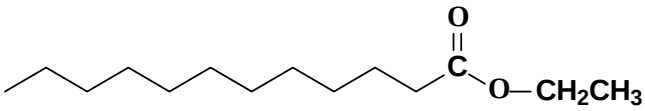
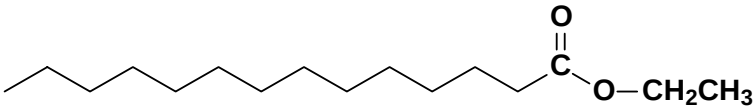
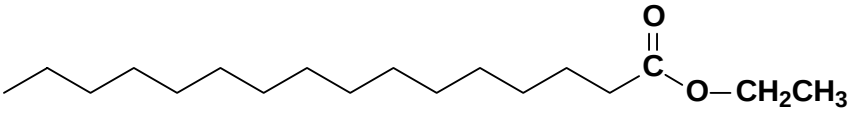
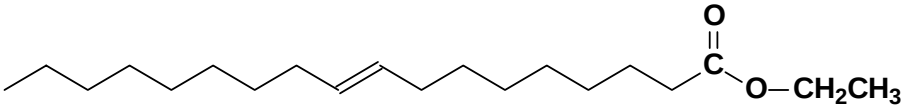
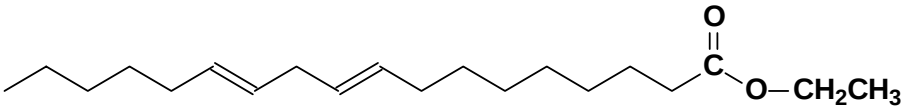
As **Tabelas AI-T1** e **AI-T2** apresentam respectivamente os ésteres metílicos e ésteres etílicos obtidos nas reações de alcoólise com óleos de amêndoas e óleos do mesocarpo de macaúba.

Tabela AI-T1: Ésteres metílicos de macaúba identificados por GC-MS

Fórmula: Éster metílico **(NOMENCLATURA IUPAC) - (NOME TRIVIAL) - Massa molecular em u**	**N° do composto**	**Tempo de retenção aproximado conforme CG (min)**
 (Octanoato de metila) – (caprilato de metila) – 158	**01**	**4,4**
 (Decanoato de metila) – (caprato de metila) – 186	**02**	**5,8**
 (dodecanoato de metila) – (laurato de metila) – 214	**03**	**7,1**

3 **O C O CH$_3$**

Tabela AI-T2: Ésteres etílicos de macaúba identificados por GC-MS

Fórmula: Éster etílico **(NOMENCLATURA IUPAC) - (NOME TRIVIAL) - Massa molecular em u**	**N° do composto**	**Tempo de retenção aproximado determinado por CG (min)**
 (Octanoato de metila) – (caprilato de etila) – 172	**08**	**4,9**
 (Decanoato de metila) – (caprato de etila) – 200	**09**	**6,3**
 (dodecanoato de metila) – (laurato de etila) – 228	**10**	**7,5**
 (tetradecanoato de metila) – (miristato de etila) – 256	**11**	**8,9**
 (hexadecanoato de metila) – (palmitato de etila) – 284	**12**	**11,1**
 (Octadecen-9-oato de metila) – (oleato de etila) – 310	**13**	**14,8**
 (Octadeca-9,12-dienoato de metila) – (linoleato de etila) – 308	**14**	**15,1**

ORGANIZAÇÃO E NUMERAÇÃO DOS ESPECTROS CG-MS

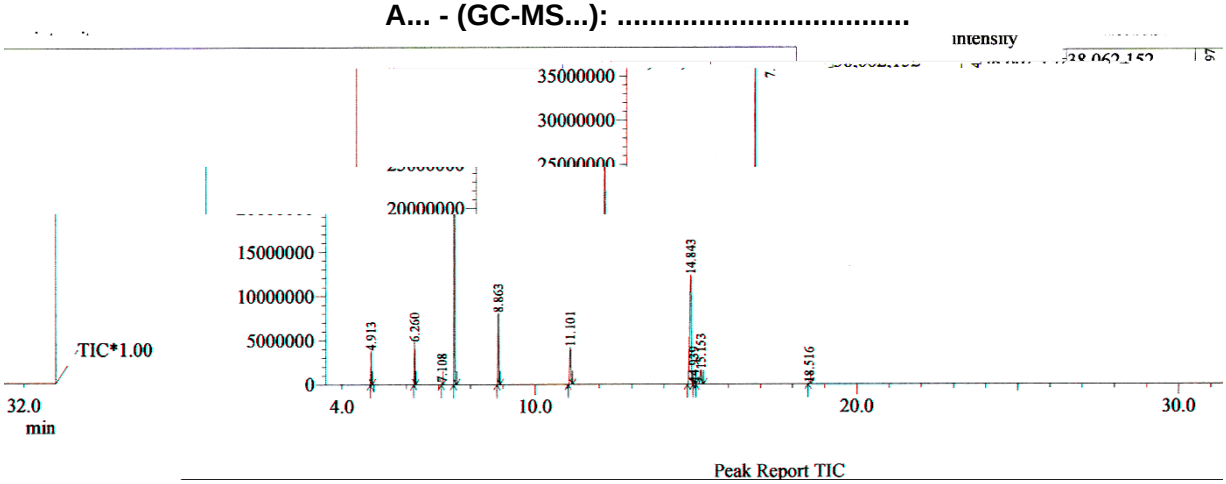
Os espectros de massa (MS) foram organizados em ordem crescente em conformidade com os resultados dos tempos de retenção observados nos respectivos cromatogramas (CG). Foram considerados os cromatogramas (das separações) e espectros realmente significativos. A organização, descrição e numeração destes dados estão assim escritos:

N° do ANEXO

N° atribuído ao CG-MS

SISTEMA REACIONAL N° atribuído

A... - (GC-MS...): .....

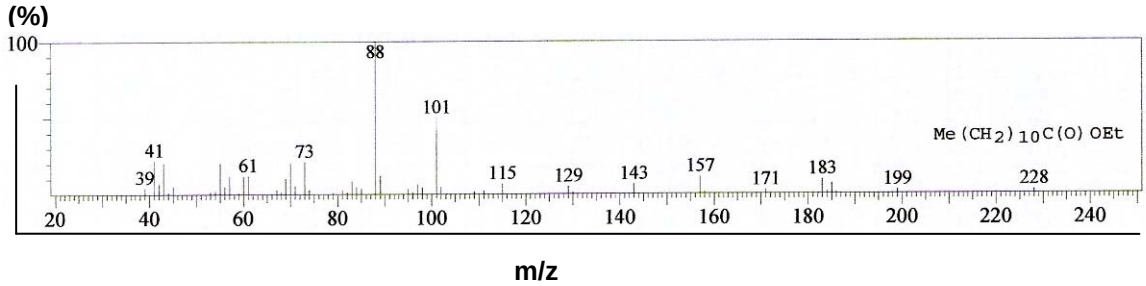


A.....-GC.....: .....

Descrição de identificação do cromatograma

N° atribuído ao GC

N° do ANEXO



A...- MS... : .....

Descrição da identificação do espectro - MS

N° atribuído ao MS = N° do composto (conforme ANEXO I)

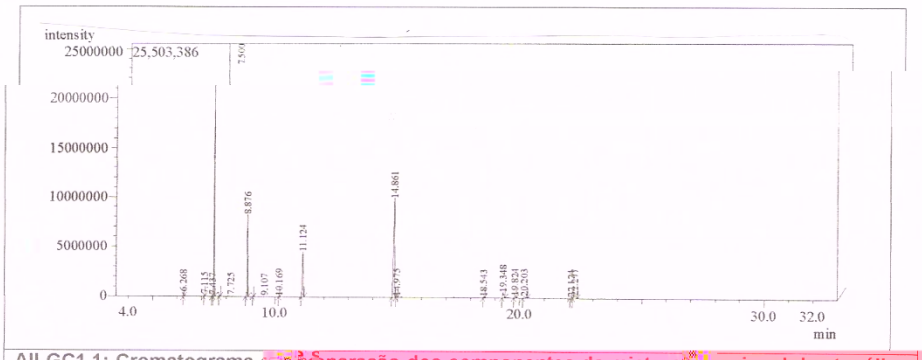
N° do ANEXO

ANEXO II

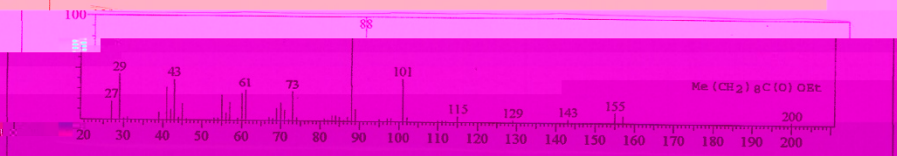
CROMATOGRAMAS POR (GC-MS,CLAE-HPLC), ESPECTROS ^{1}HRMN E ESPECTROS ^{13}CRMN REALIZADOS E UTILIZADOS PARA IDENTIFICAÇÃO, DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E RENDIMENTOS EM ÉSTERES NOS PRODUTOS OBTIDOS.

AII-(GC-MS): Produtos dos sistemas reacionais (4, 17, 22, 28, 33, 38, 40 e 45) - reações de alcoólise de óleos de amêndoas de macaúba com catalisadores básicos.

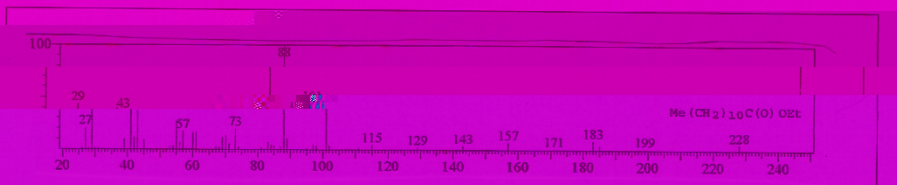
AII-(GC-MS-1): SISTEMA REACIONAL 4



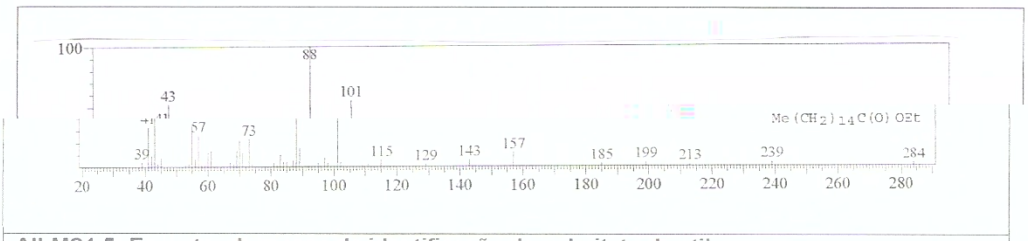
AII-GC1.1: Cromatograma da separação dos componentes do sistema reacional de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba com KOH.



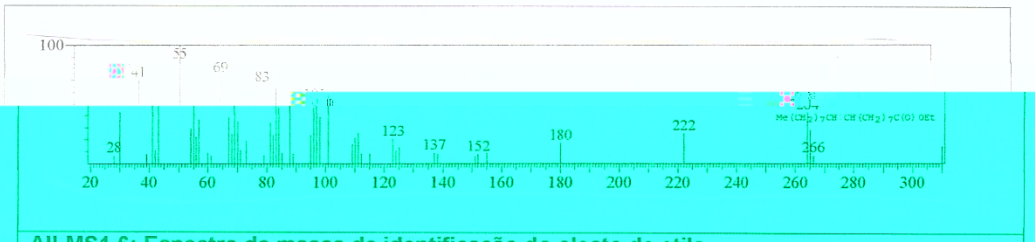
AII-MS1.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de etila



AII-MS1.2: Espectro de massa de identificação do laurato de etila



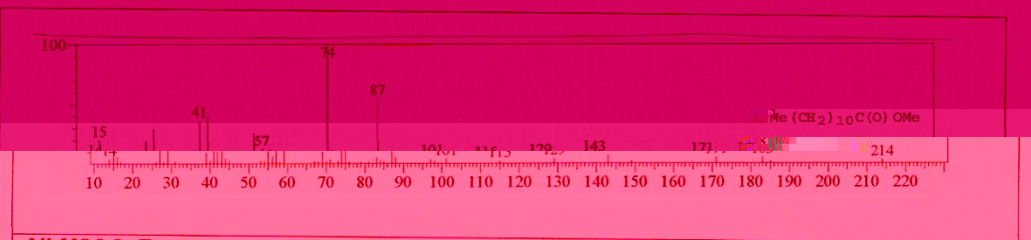
AII-MS1.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de etila



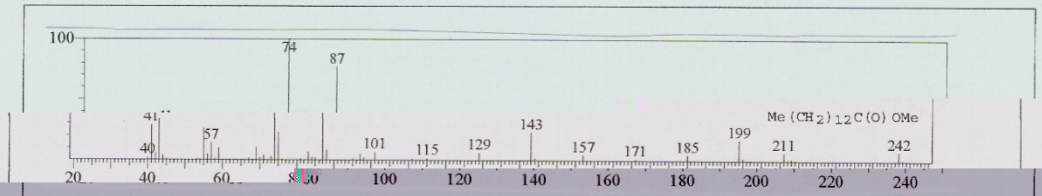
AII-MS1.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila

AII-(GC-MS-2): SISTEMA REACIONAL 17

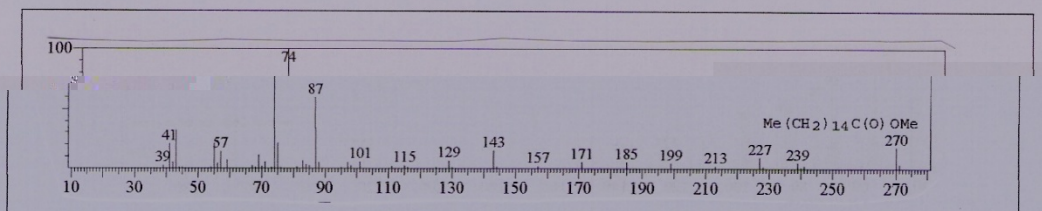
AII-GC2: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de macaúba com KOH.



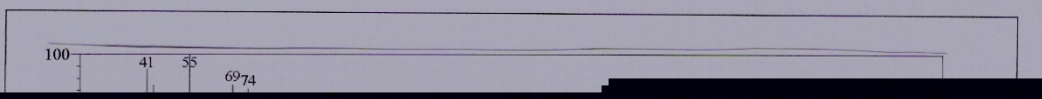
AII-MS2.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila



AII-MS2.4: Espectro de massa de identificação do miristato de metila



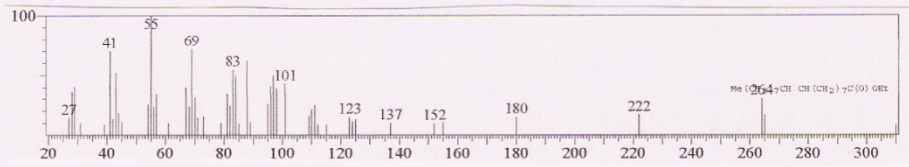
AII-MS2.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila



IV

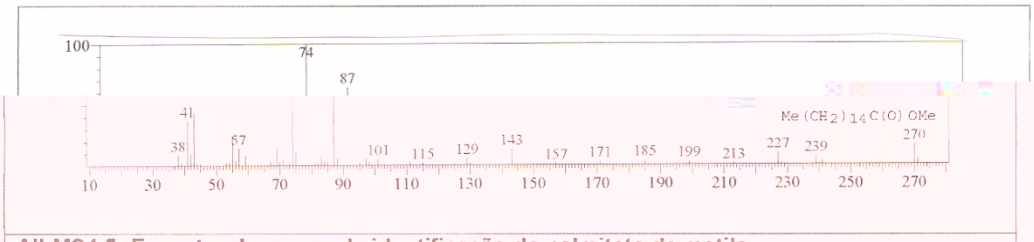
AII-(GC-MS-3): SISTEMA REACIONAL 22

V

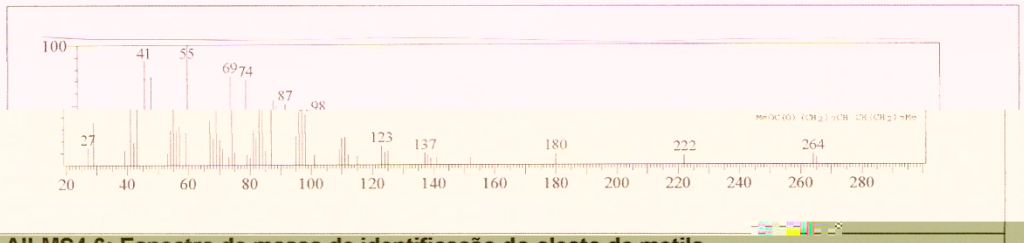


AII-MS3.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila

AII-(GC-MS-4): SISTEMA REACIONAL 28

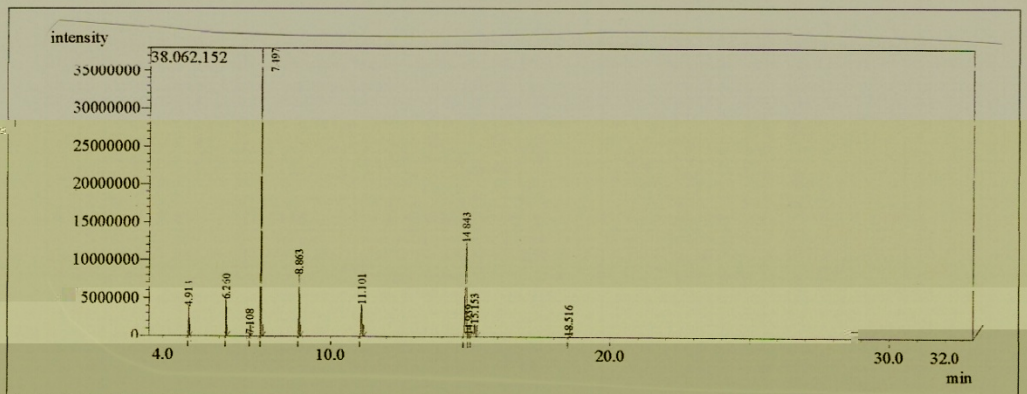


AII-MS4.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila

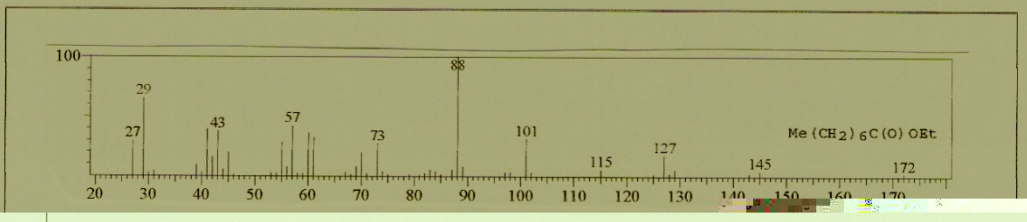


AII-MS4.6: Espectro de massa de identificação do oleato de metila

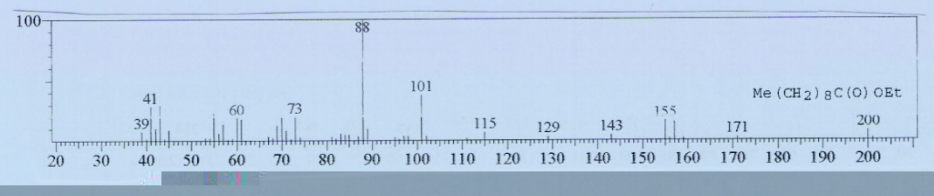
AII-(GC-MS-5): SISTEMA REACIONAL 33



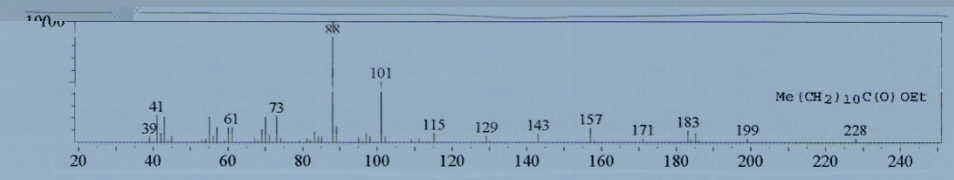
AII-GC5.1: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba com CH_3CH_2OK.



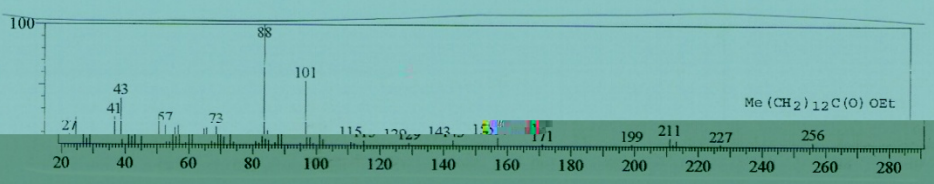
AII-MS5.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de etila



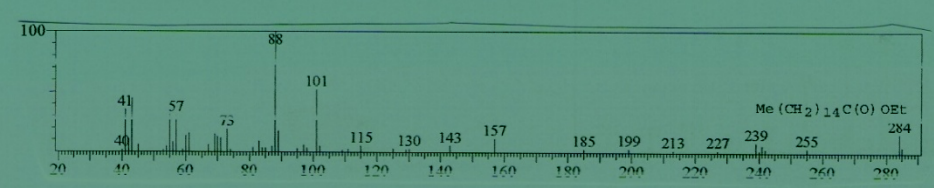
AII-MS5.2: Espectro de massa de identificação do caprato de etila



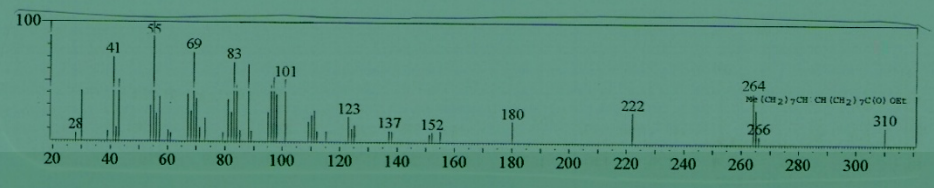
AII-MS5.3: Espectro de massa de identificação do laurato de etila



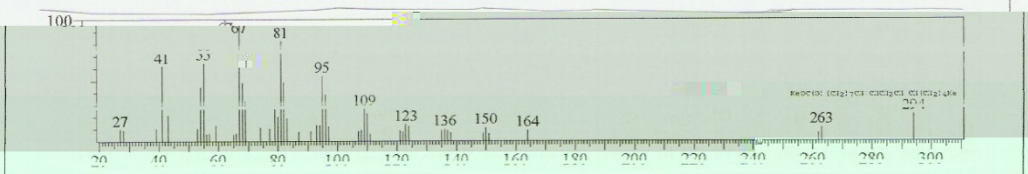
AII-MS5.4: Espectro de massa de identificação do miristato de etila



AII-MS5.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de etila



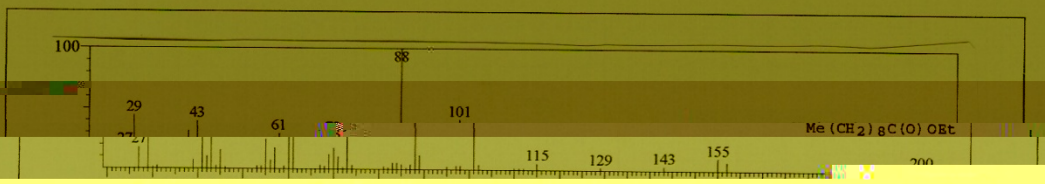
AII-MS5.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila

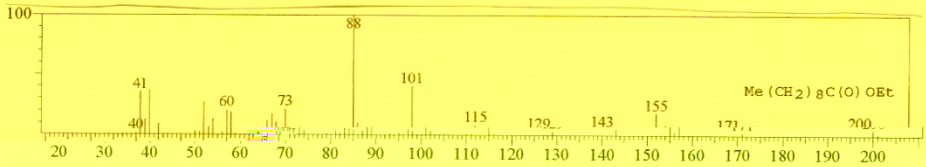


AII-MS5.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de etila

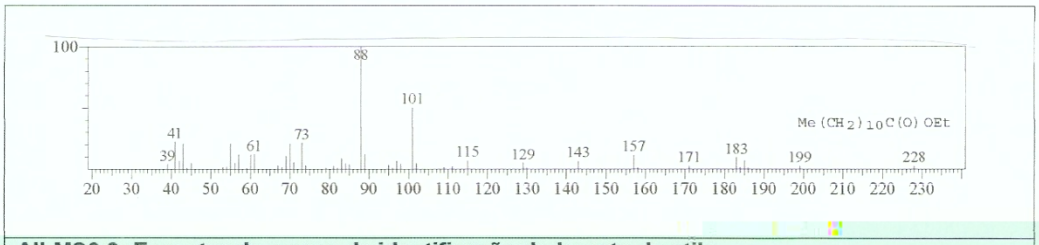
AII-(GC-MS-6): SISTEMA REACIONAL 38

AII-GC6: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba com CH_3CH_2ONa.

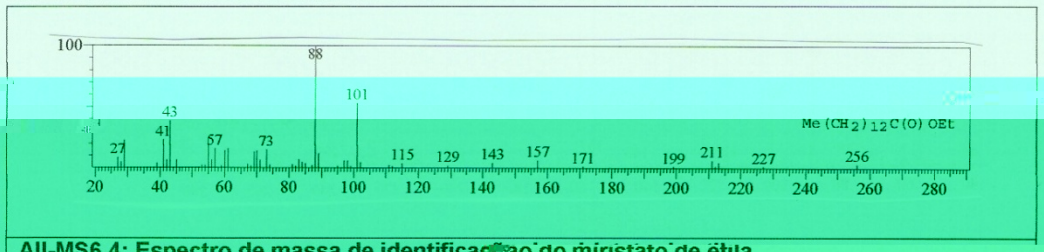




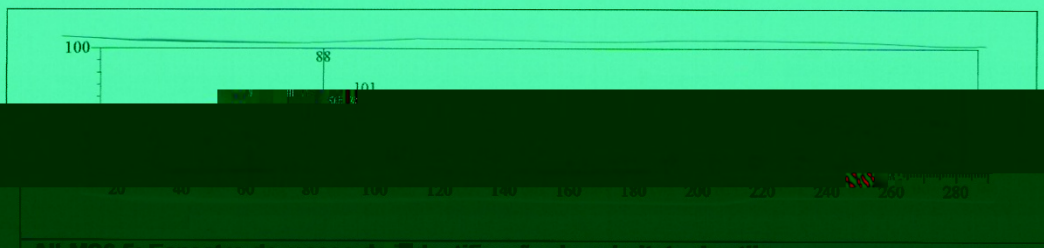
AII-MS6.2: Espectro de massa de identificação do caprato de etila



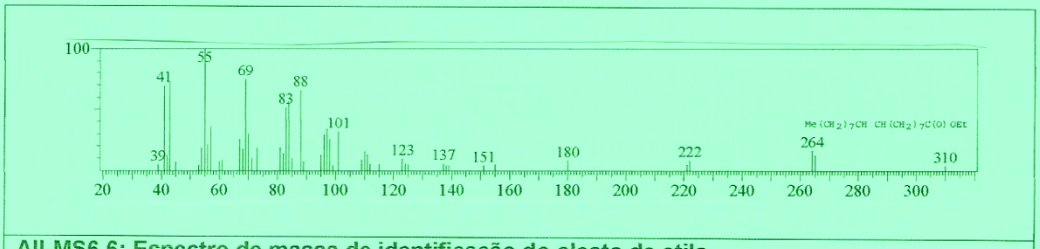
AII-MS6.3: Espectro de massa de identificação do laurato de etila



AII-MS6.4: Espectro de massa de identificação do miristato de etila



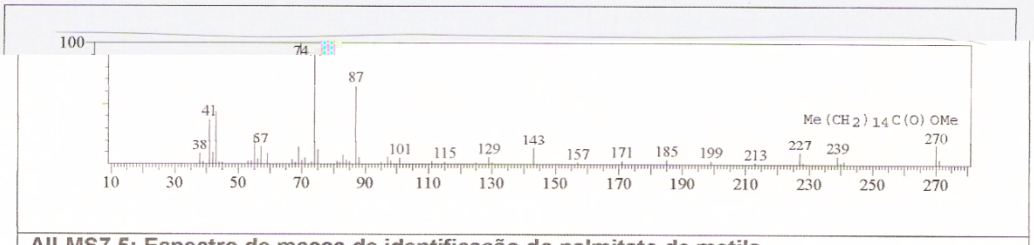
AII-MS6.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de etila



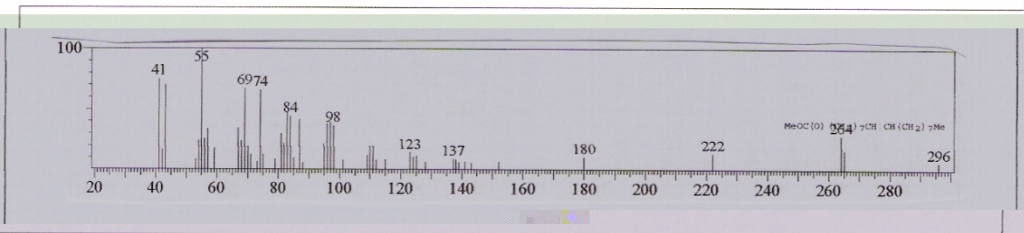
AII-MS6.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila

X

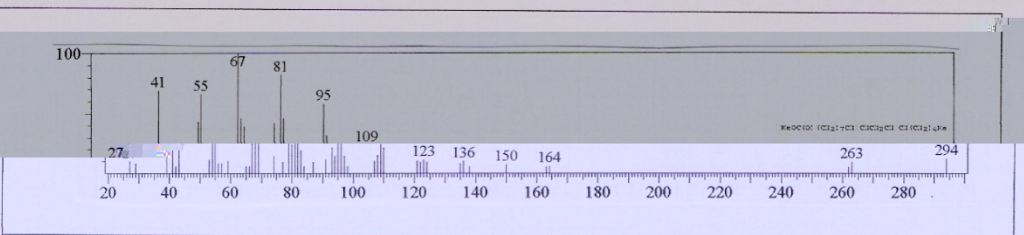
All-(GC-MS-7): SISTEMA REACIONAL40



AII-MS7.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila

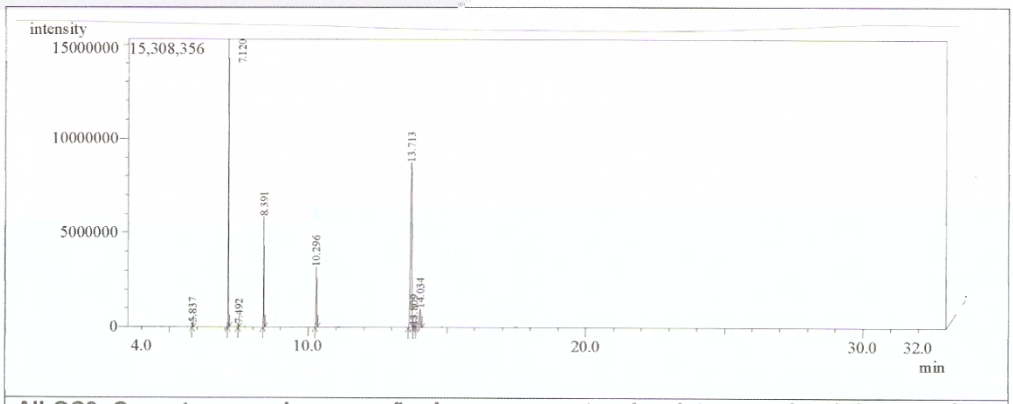


AII-MS7.6: Espectro de massa de identificação do oleato de metila

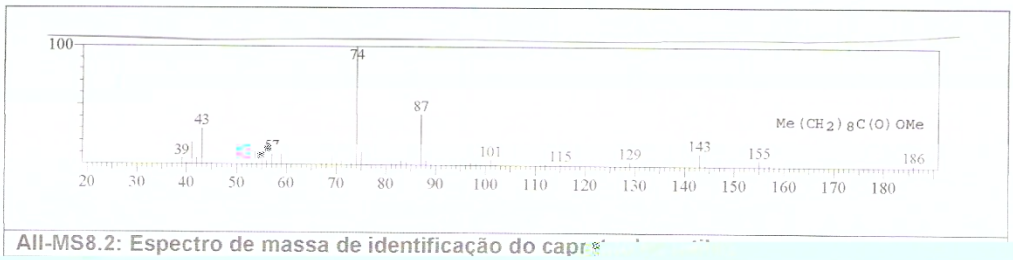


AII-MS7.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de metila

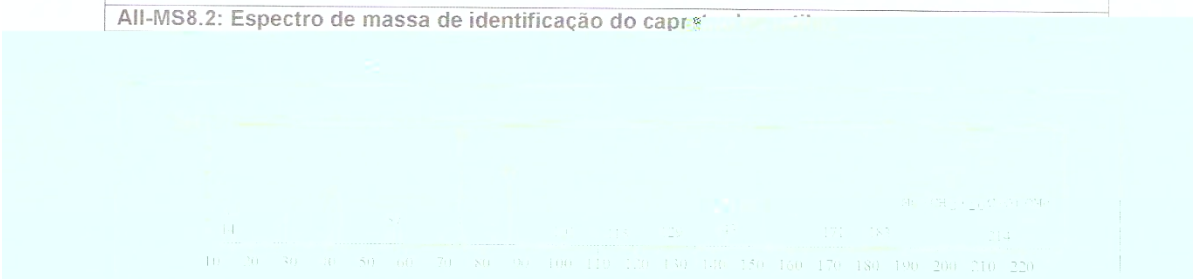
AII-(GC-MS-8): SISTEMA REACIONAL 45



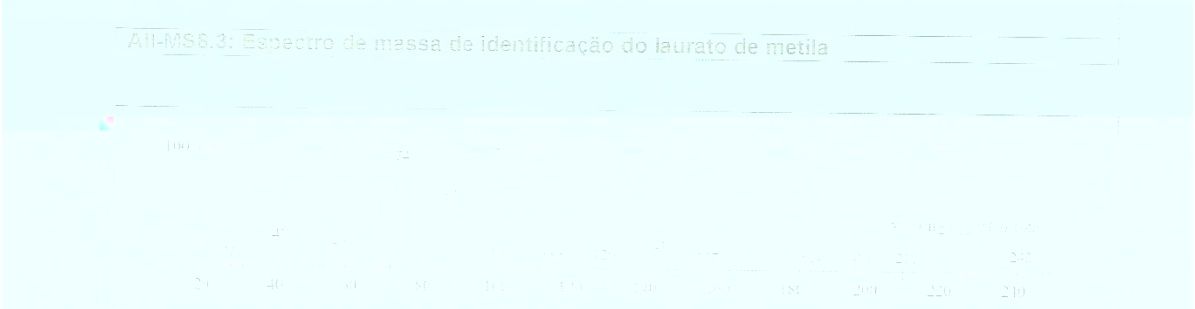
AII-GC8: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de macaúba com CH_3ONa.



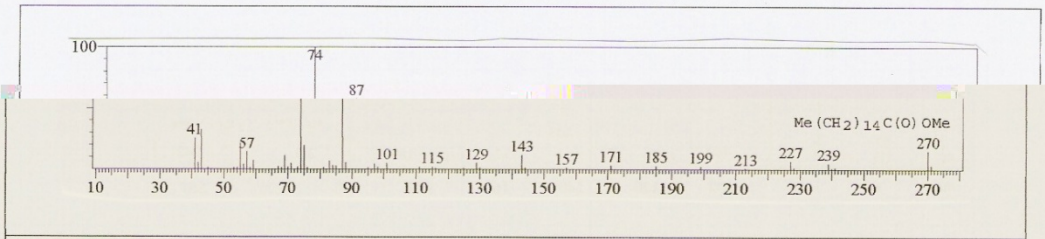
AII-MS8.2: Espectro de massa de identificação do capr



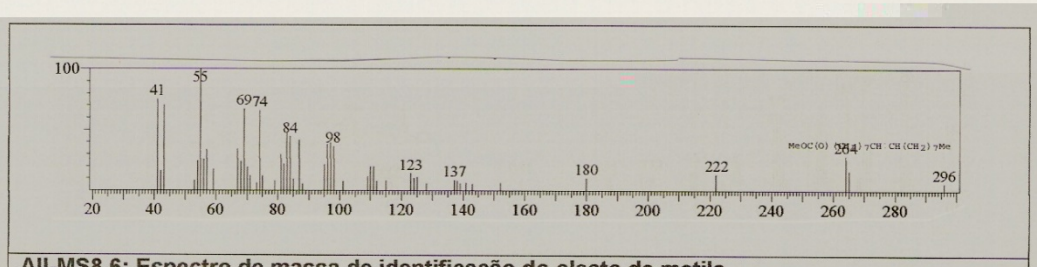
AII-MS8.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila



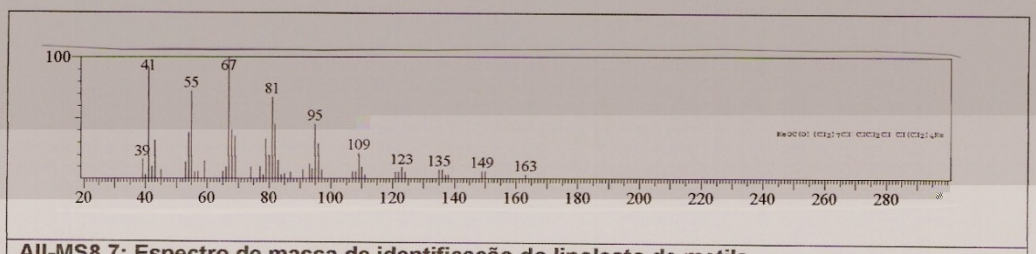
AII-MS8.4: Espectro de massa de identificação do miristato de metila



AII-MS8.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila



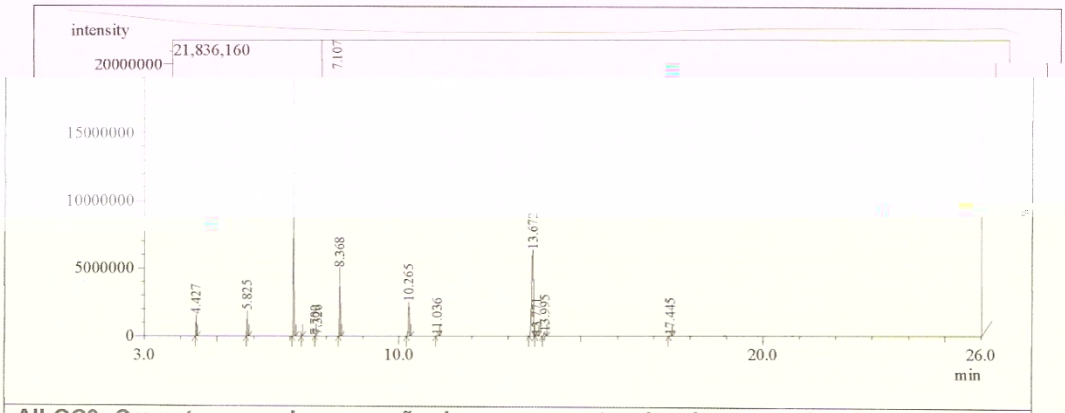
AII-MS8.6: Espectro de massa de identificação do oleato de metila



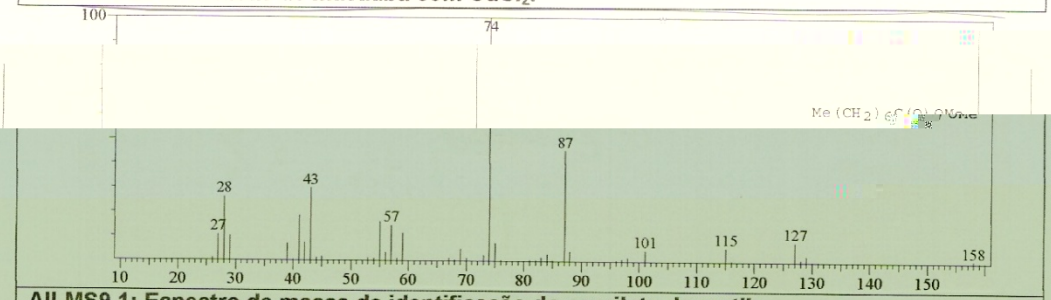
AII-MS8.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de metila

AII-(GC-MS): Produtos dos sistemas reacionais (67.1, 67.2, 68.1, 69.1) - reações de alcoólise de óleos (amêndoas e mesocarpo) de macaúba utilizando catalisadores em fase sólida ($CuCl_2$ e V_2O_5).

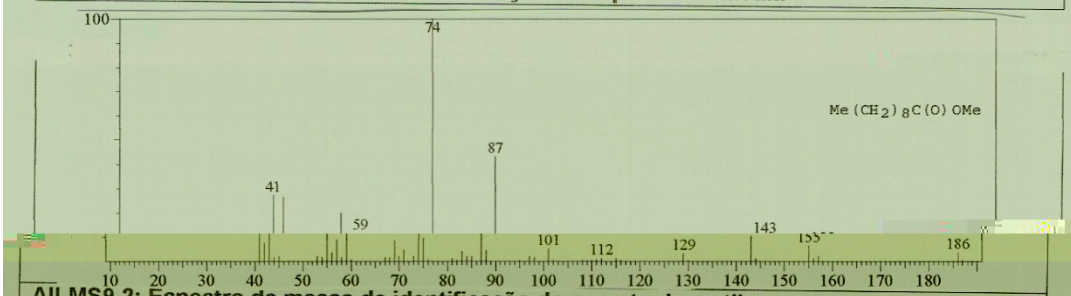
AII-(GC-MS-9): SISTEMA REACIONAL 67.1



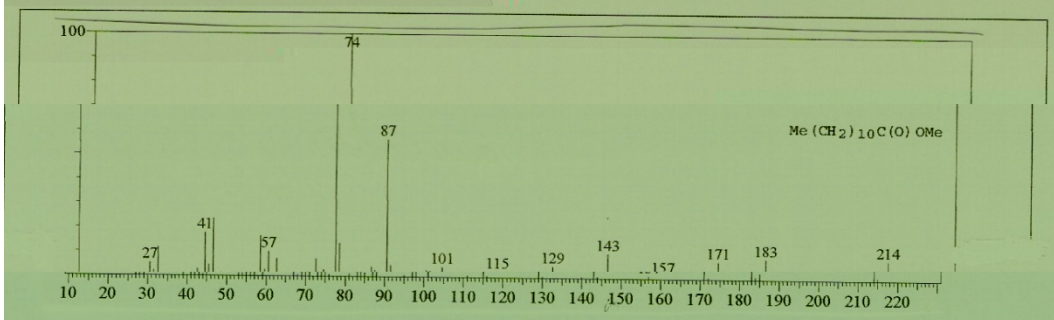
AII-GC9: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de macaúba com $CuCl_2$.



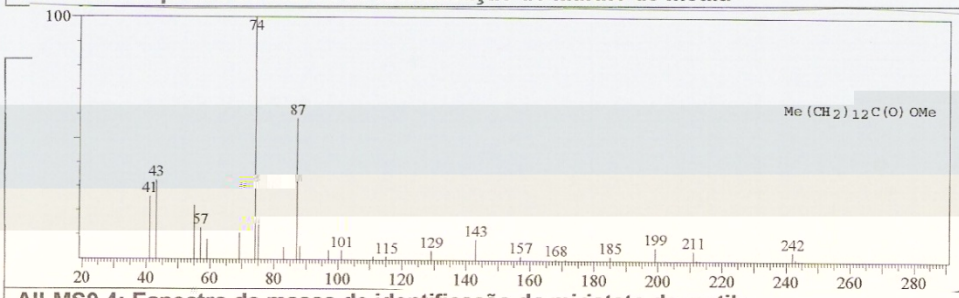
AII-MS9.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de metila



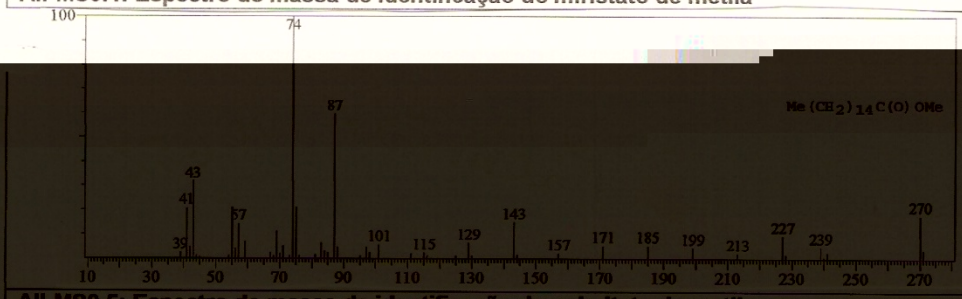
AII-MS9.2: Espectro de massa de identificação do caprato de metila



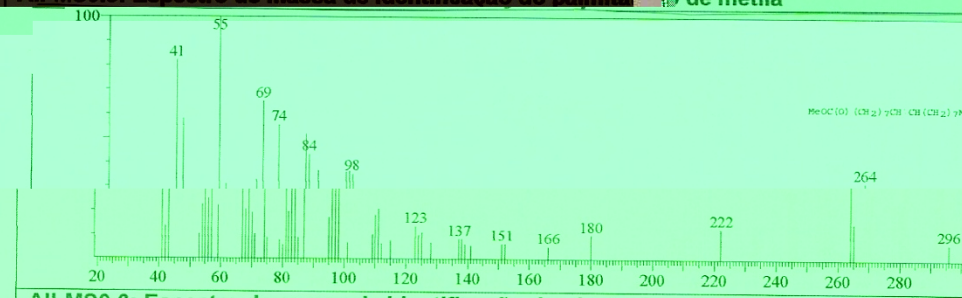
AII-MS9.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila



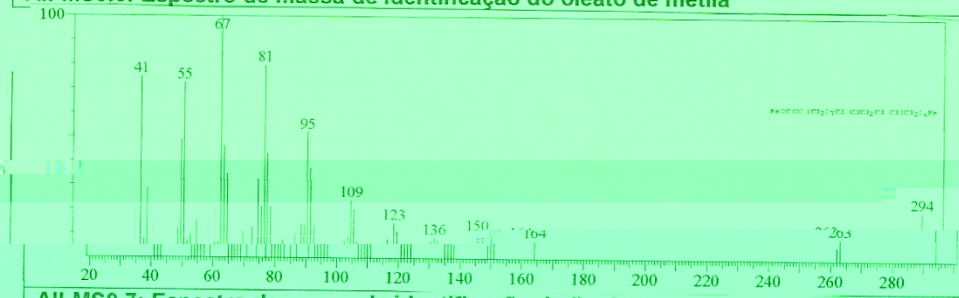
AII-MS9.4: Espectro de massa de identificação do miristato de metila



AII-MS9.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila

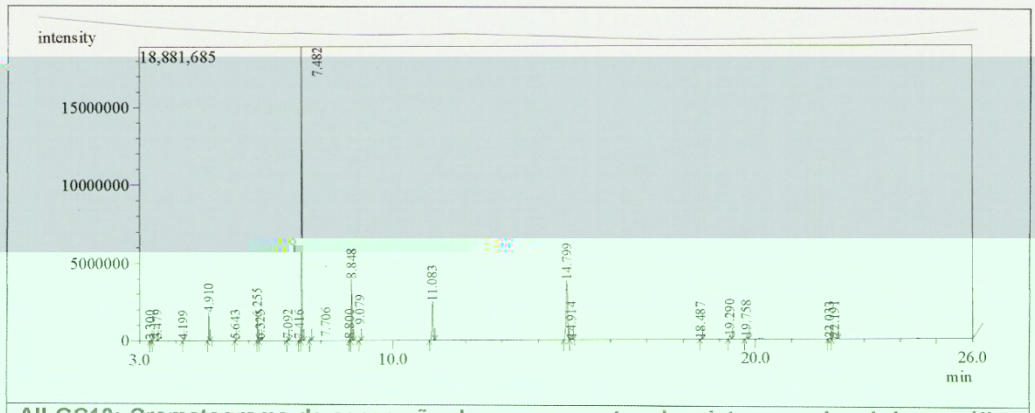


AII-MS9.6: Espectro de massa de identificação do oleato de metila

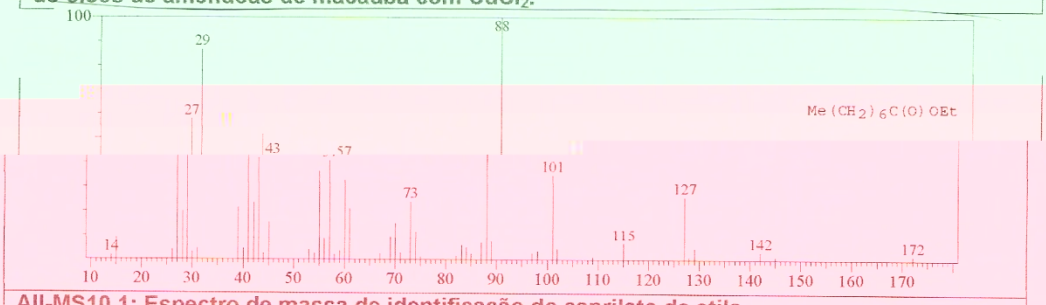


AII-MS9.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de metila

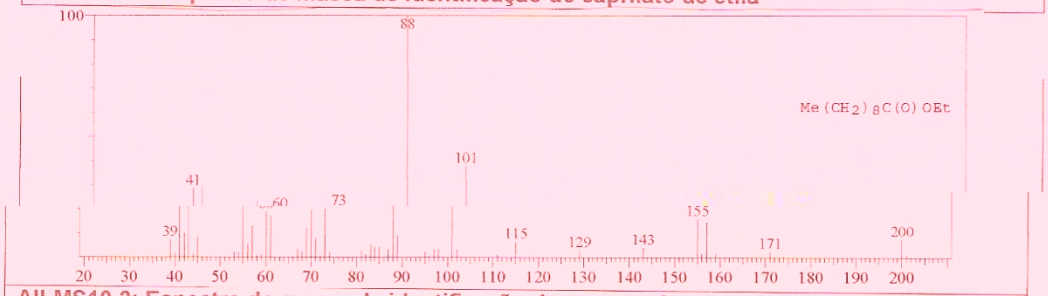
AII-(GC-MS-10): SISTEMA REACIONAL 67.2



AII-GC10: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos de amêndoas de macaúba com $CuCl_2$.

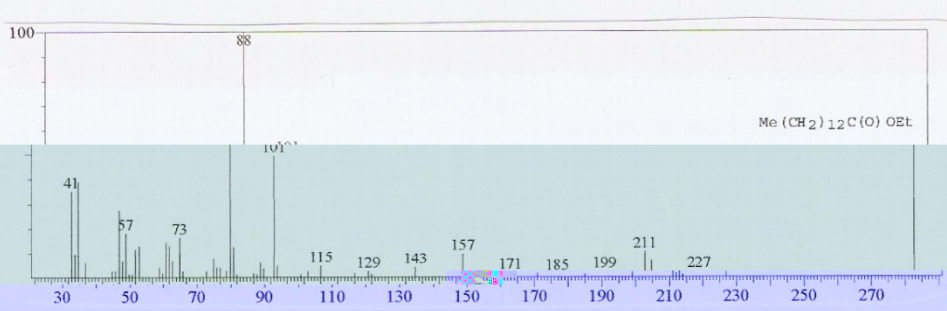


AII-MS10.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de etila

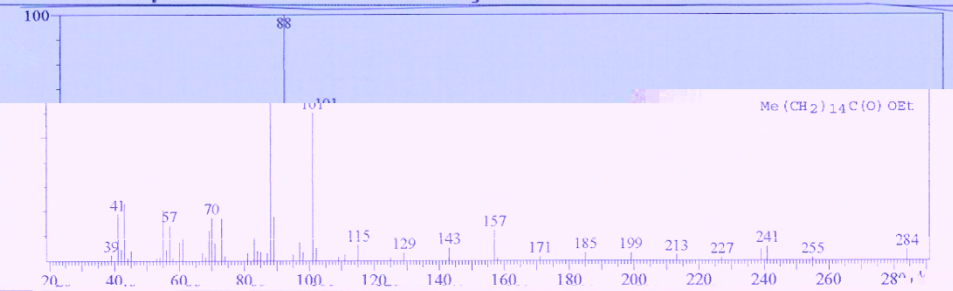


AII-MS10.2: Espectro de massa de identificação do caprato de etila

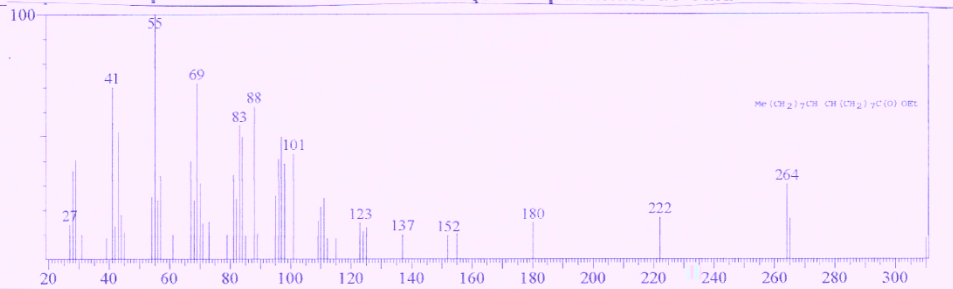
AII-MS10.3: Espectro de massa de identificação do laurato de etila



AII-MS10.4: Espectro de massa de identificação do miristato de etila

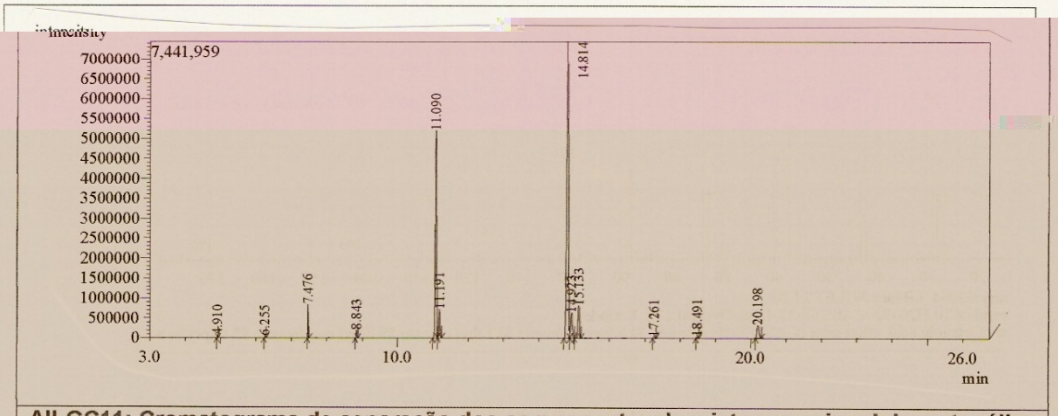


AII-MS10.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de etila

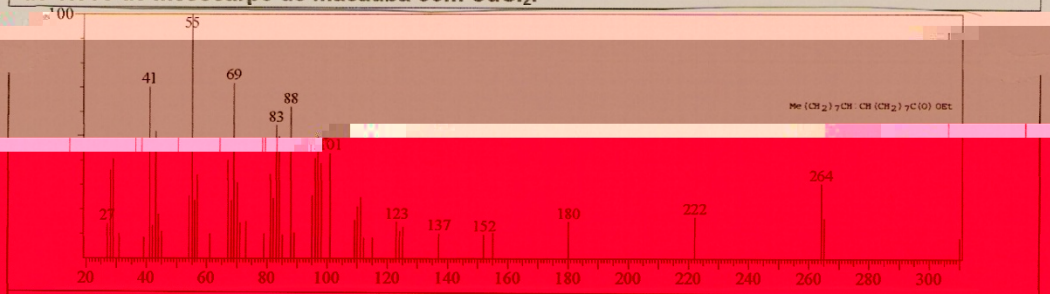


AII-MS10.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila

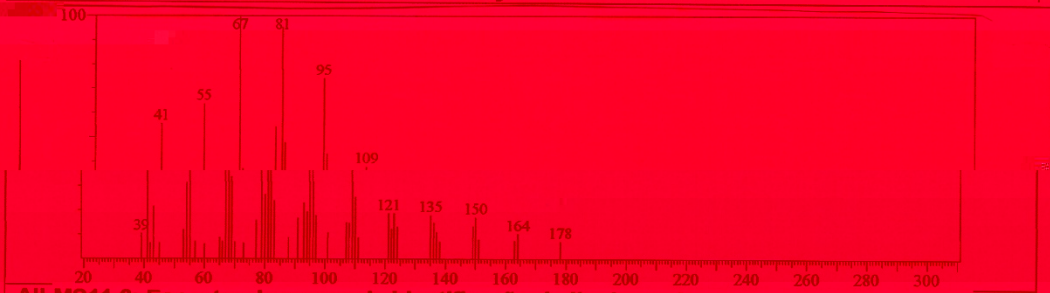
AII-(GC-MS-11): SISTEMA REACIONAL 68.1



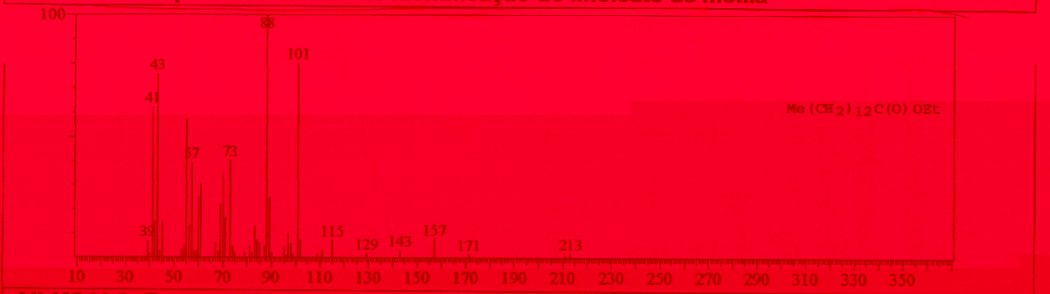
AII-GC11: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de mesocarpo de macaúba com $CuCl_2$.



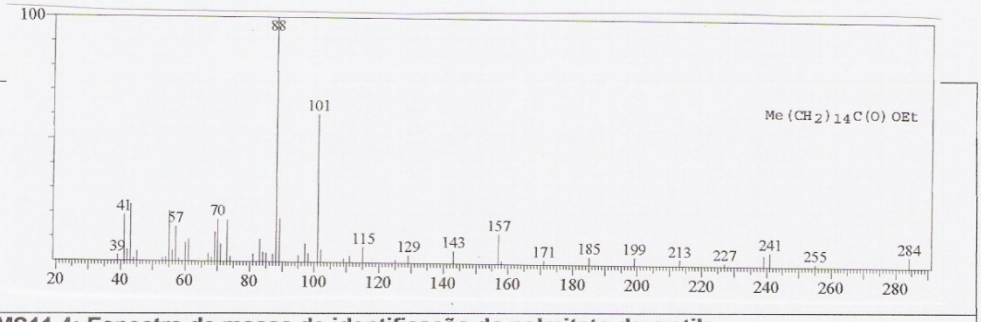
AII-MS11.1: Espectro de massa de identificação do oleato de metila



AII-MS11.2: Espectro de massa de identificação do linoleato de metila

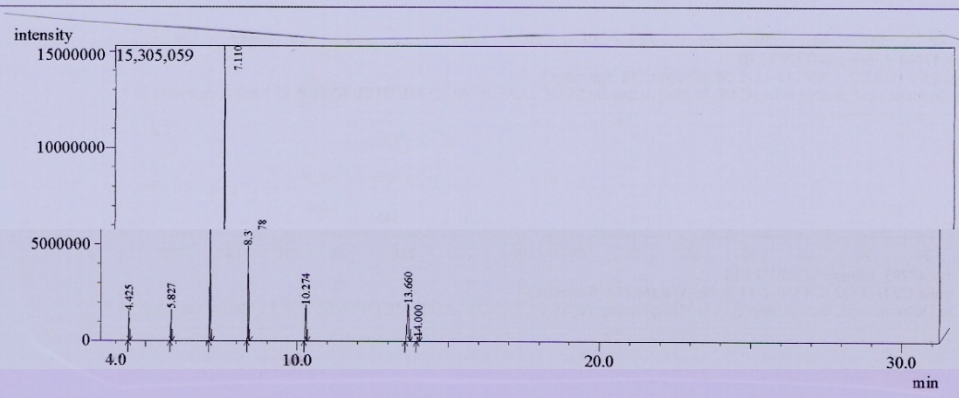


AII-MS11.3: Espectro de massa de identificação do miristato de metila

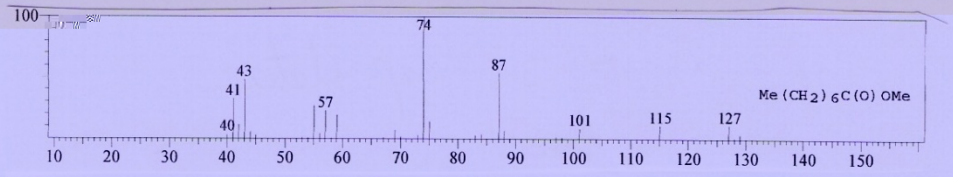


AII-MS11.4: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila

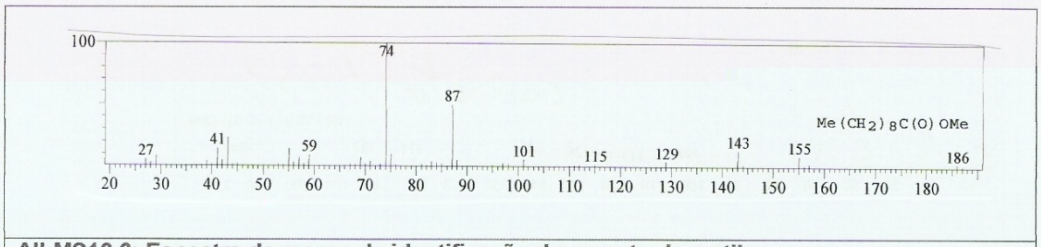
AII-(GC-MS-12): SISTEMA REACIONAL 69.1



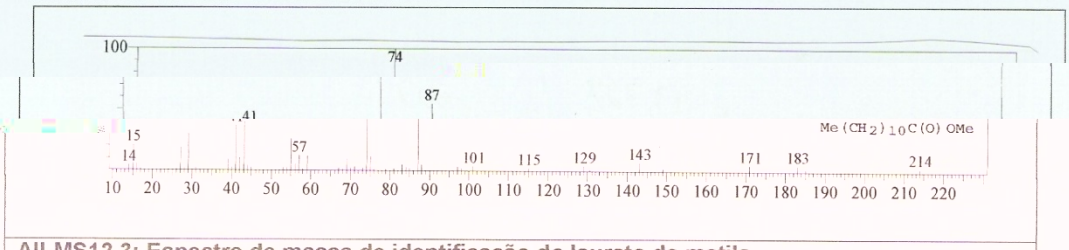
AII-GC12: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de macaúba com V_2O_5.



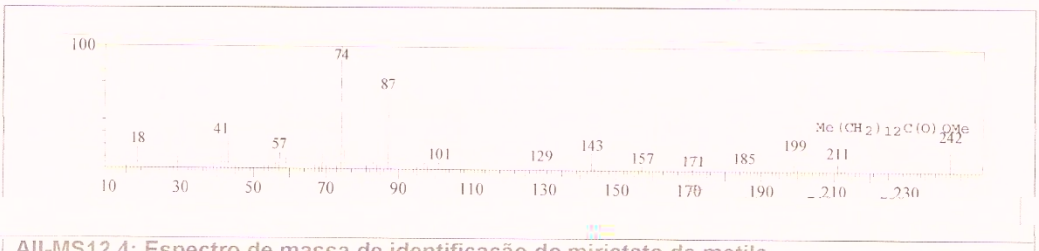
AII-MS12.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de metila



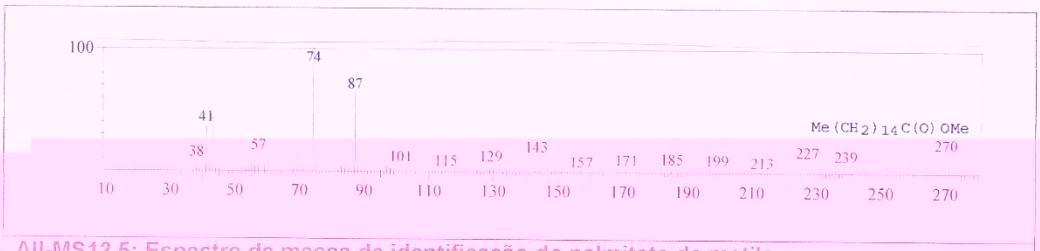
AII-MS12.2: Espectro de massa de identificação do caprato de metila



AII-MS12.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila

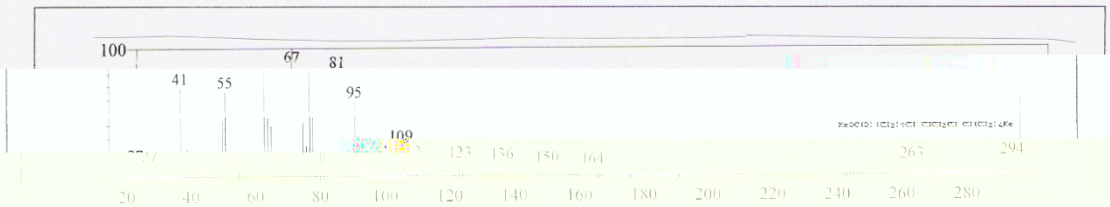


AII-MS12.4: Espectro de massa de identificação do miristato de metila



AII-MS12.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila

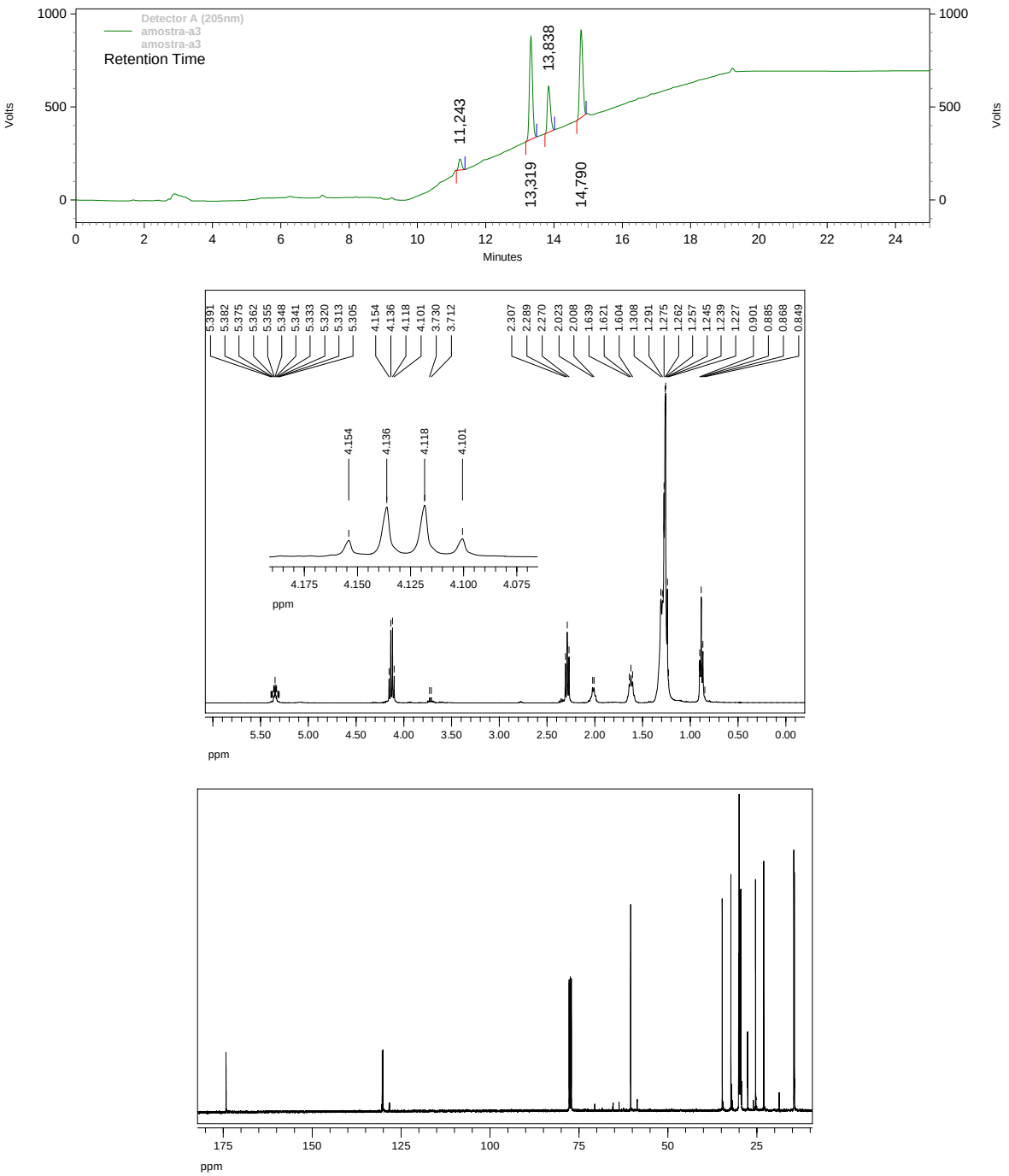
XXI



AII-MS 2.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de metila

AII-(HPLC e ^{1}HRMN): Produtos dos sistemas reacionais (54, 55, 56, 57, 58, 59, 61 e 62) - reações de alcoólise de óleos de amêndoas de macaúba utilizando KOH (reações para a verificação da influência da acidez dos óleos no desequilíbrio de fases).

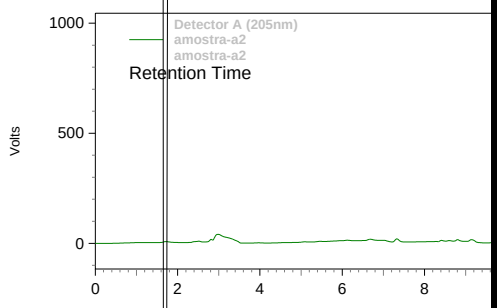
AII-(HPLC-1): SISTEMA REACIONAL 54



AII-HPLC1.1: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos (i.a. = 3,33 $mg_{KOH}/g_{ÒLEO}$) de amêndoas de macaúba com KOH.

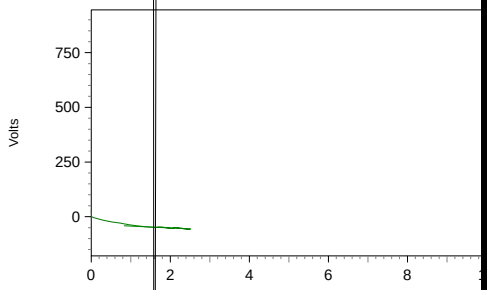
AII-^{1}*H-RMN* 1.1: Espectro de prótons
AII-^{13}*C-RMN* 1.1: Espectro de carbonos

AII-(HPLC-1



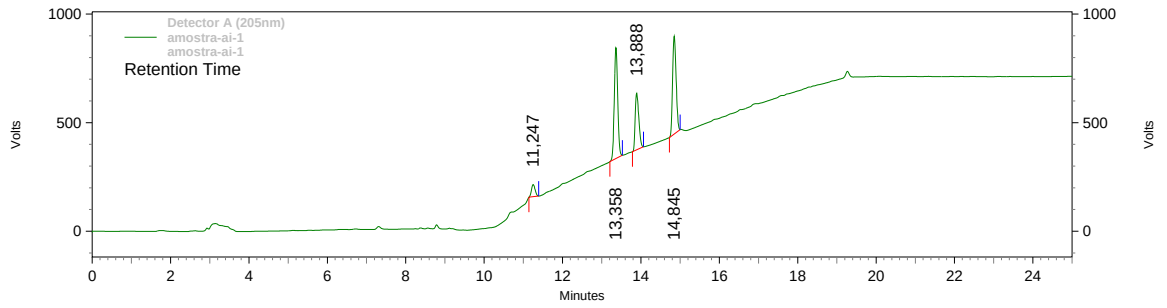
AII-HPLC1.2: Cromatograma de sep
etanólise de óleos (i.a. = 4,44 mg$_{KOH}$/g$_{ó}$

AII-(HPLC-1



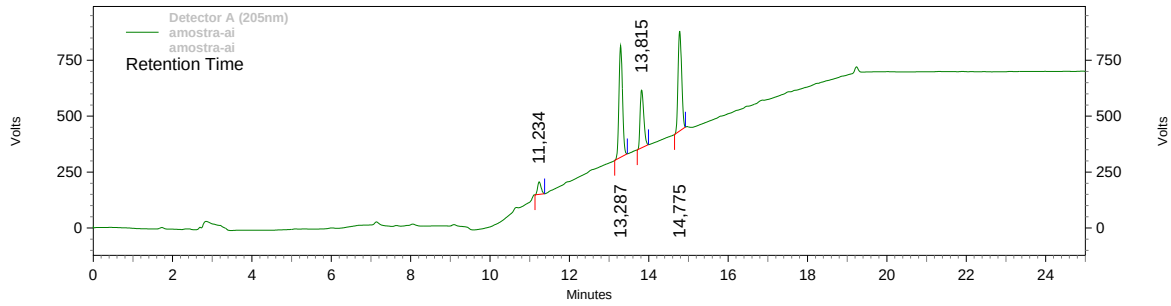
V

AII-(HPLC-1): SISTEMA REACIONAL 58



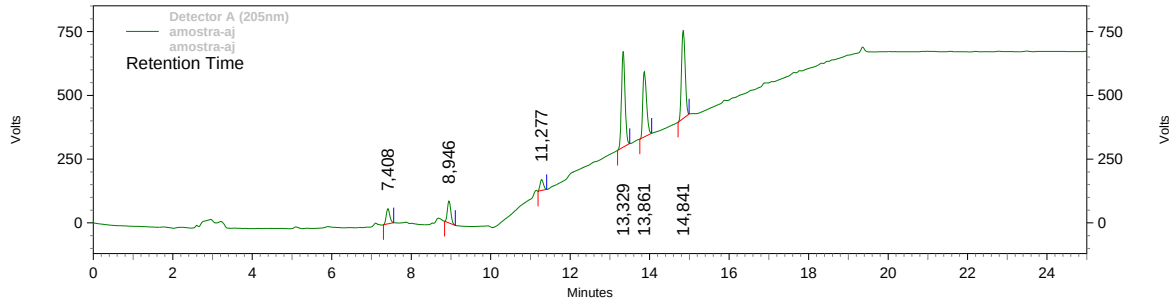
AII-HPLC1.5: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos (i.a. = 5,83 $mg_{KOH}/g_{ÒLEO}$) de amêndoas de macaúba com KOH.

AII-(HPLC-1): SISTEMA REACIONAL 59



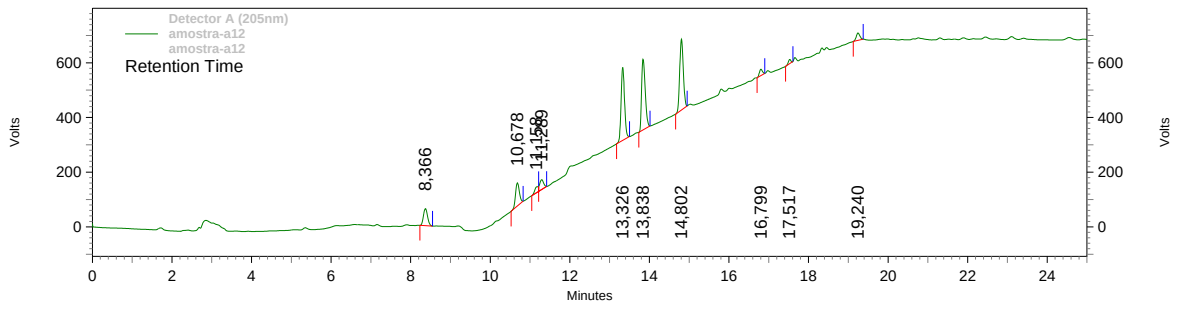
AII-HPLC1.6: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos (i.a. = 6,66 $mg_{KOH}/g_{ÒLEO}$) de amêndoas de macaúba com KOH.

AII-(HPLC-1): SISTEMA REACIONAL 61



AII-HPLC1.7: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos (i.a. = 13,6 $mg_{KOH}/g_{ÒLEO}$) de amêndoas de macaúba com KOH.

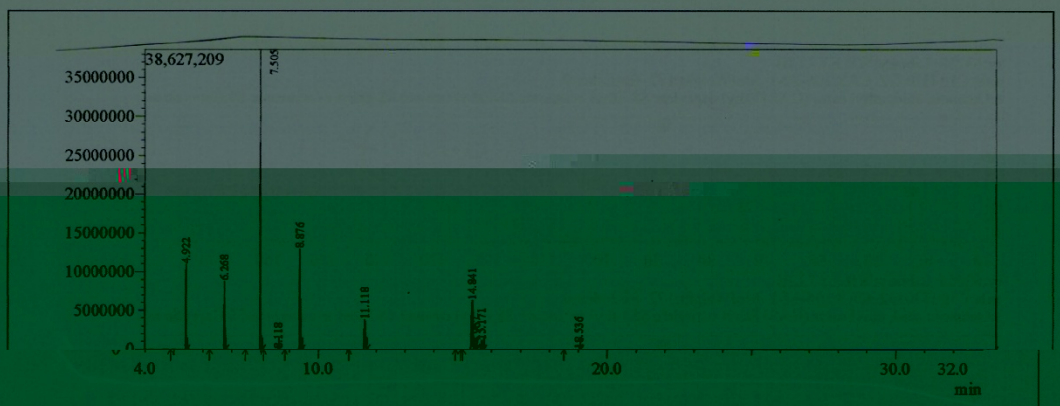
AII-(HPLC-1): SISTEMA REACIONAL 62



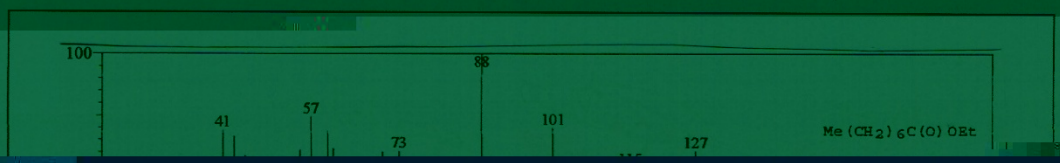
AII-HPLC1.8: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos (i.a. = 22,62 $mg_{KOH}/g_{ÒLEO}$) de amêndoas de macaúba com KOH.

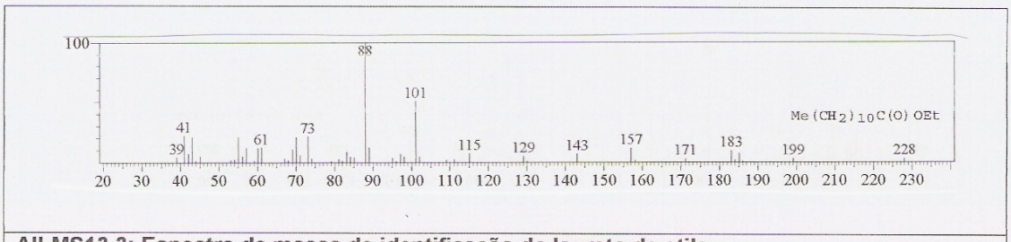
AII-(GC-MS): Produtos dos sistemas reacionais (75, 76, 77, 78, 79 e 80) - reações de alcoólise (metanólise e etanólise) de óleos de amêndoas de ouricuri, babaçu e palmiste utilizando CH_3CH_2OK e CH_3OK

AII-(GC-MS-13): SISTEMA REACIONAL 75

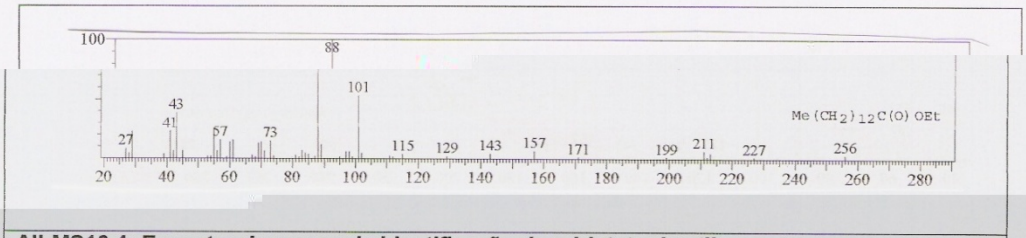


AII-GC13: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos de amêndoas de ouricuri com *CH_3CH_2OK*.

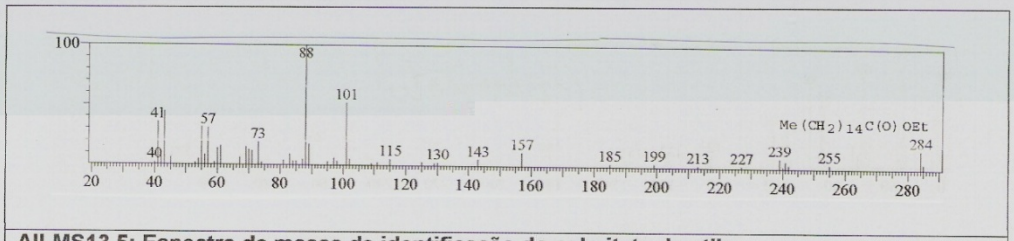




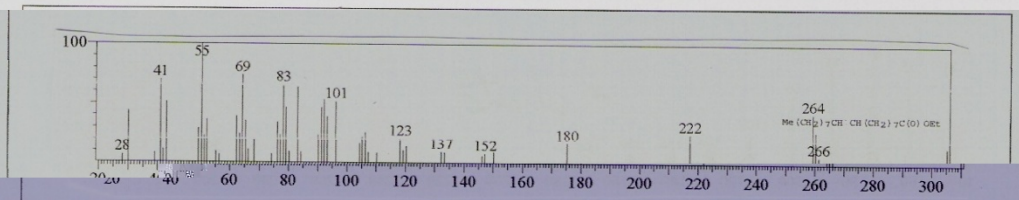
AII-MS13.3: Espectro de massa de identificação do laurato de etila



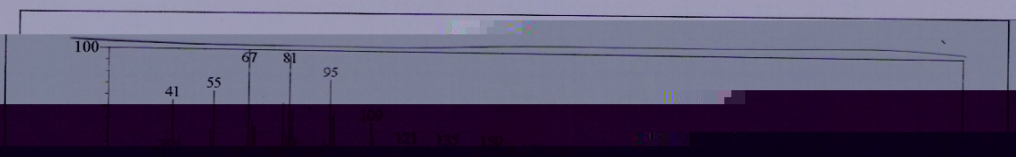
AII-MS13.4: Espectro de massa de identificação do miristato de etila



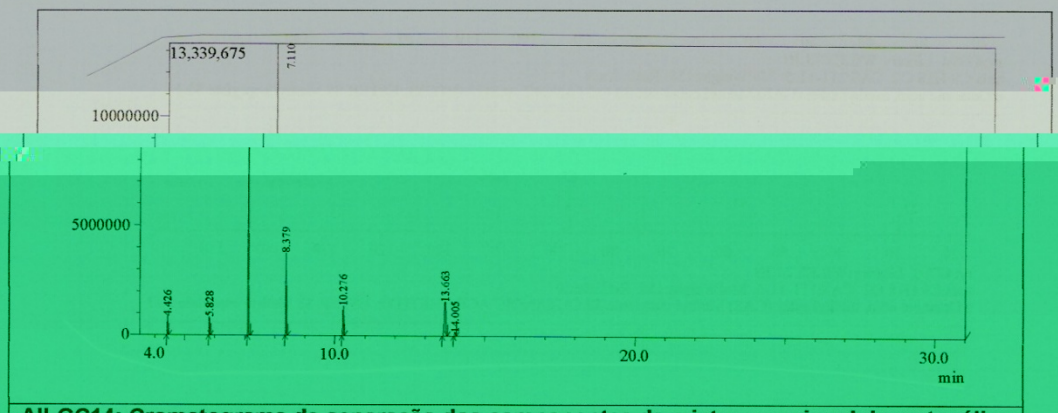
AII-MS13.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de etila



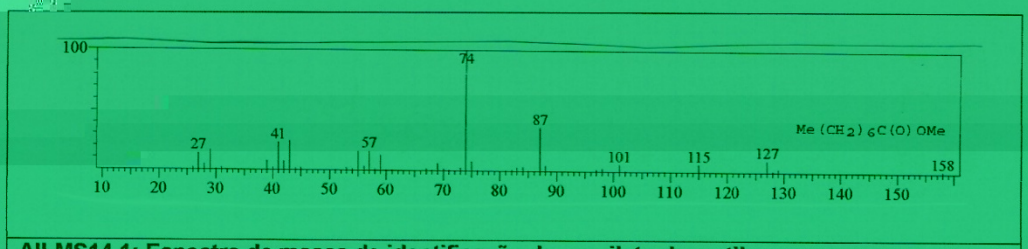
AII-MS13.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila



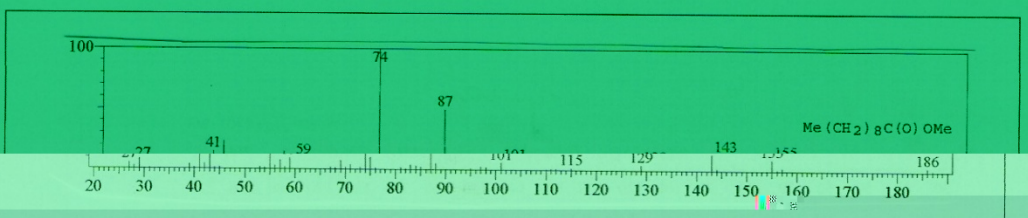
AII-(GC-MS-14): SISTEMA REACIONAL 76



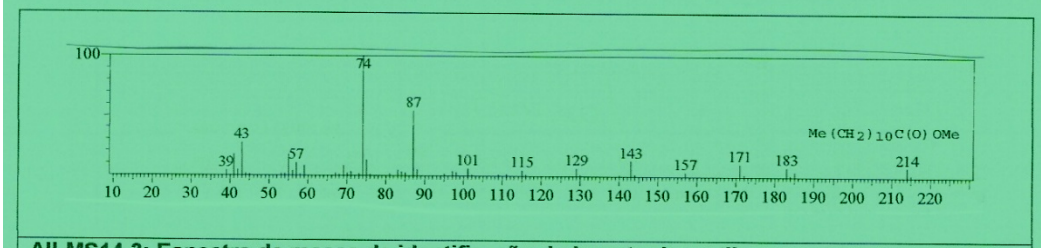
AII-GC14: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de ouricuri com CH_3OK .



AII-MS14.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de metila

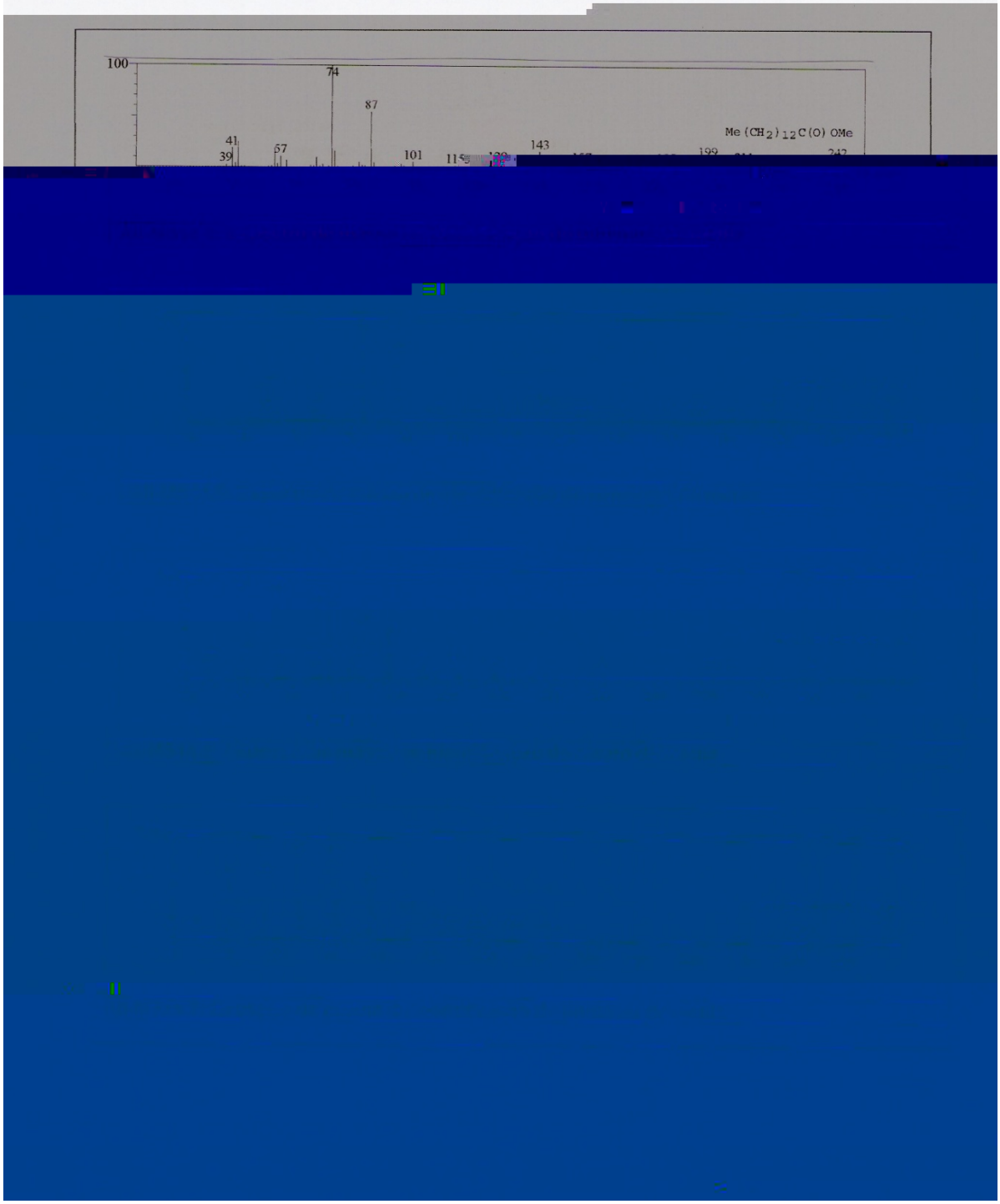


AII-MS14.2: Espectro de massa de identificação do caprato de metila

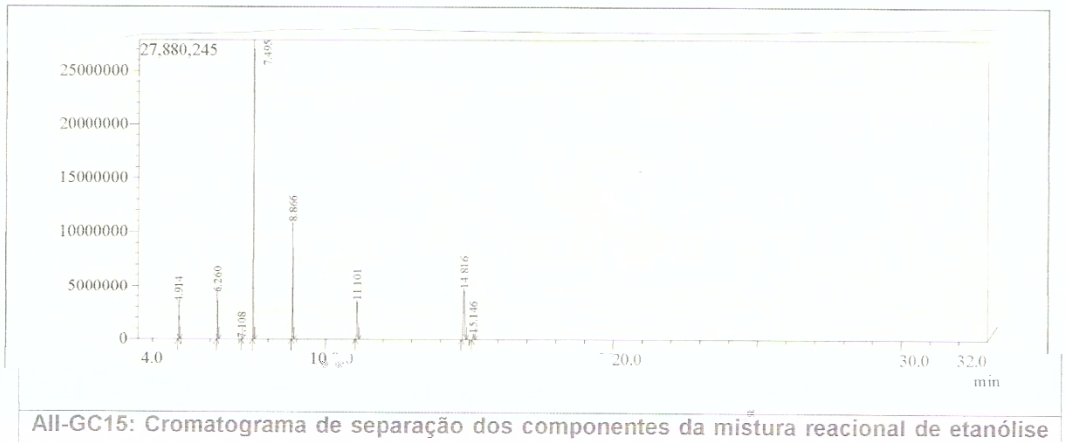


AII-MS14.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila

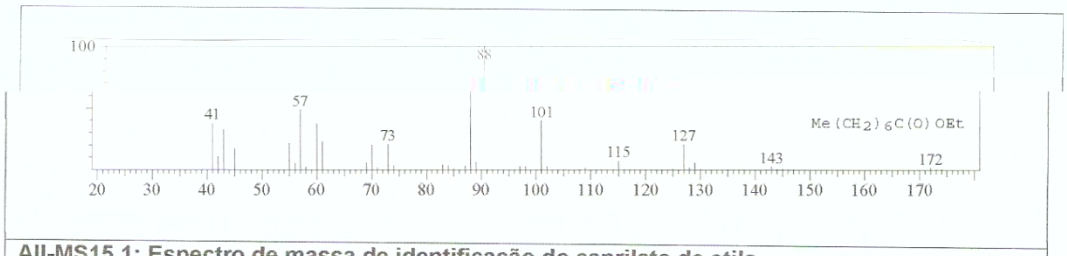
XXIX



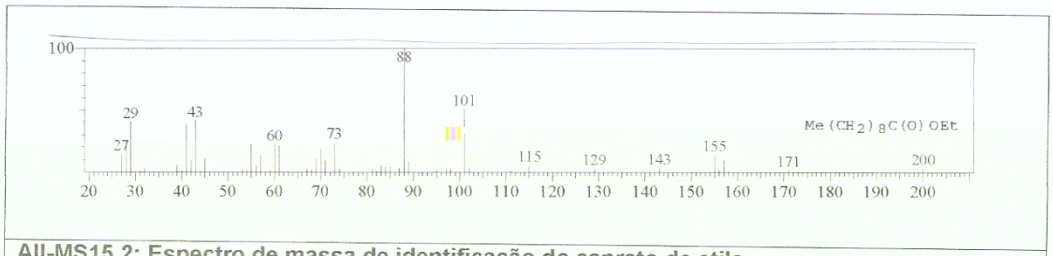
AII-(GC-MS-15): SISTEMA REACIONAL 77



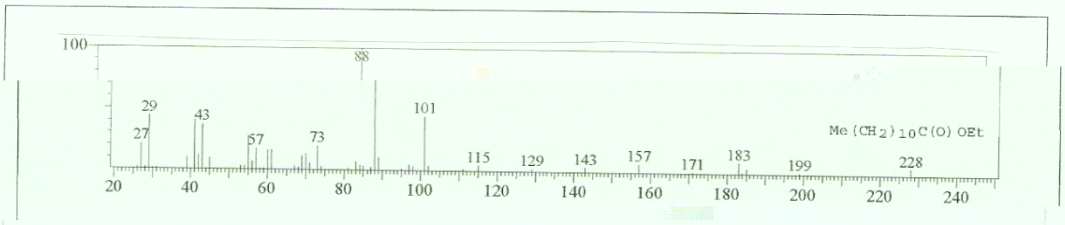
AII-GC15: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos de amêndoas de babaçu com CH_3CH_2OK .



AII-MS15.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de etila

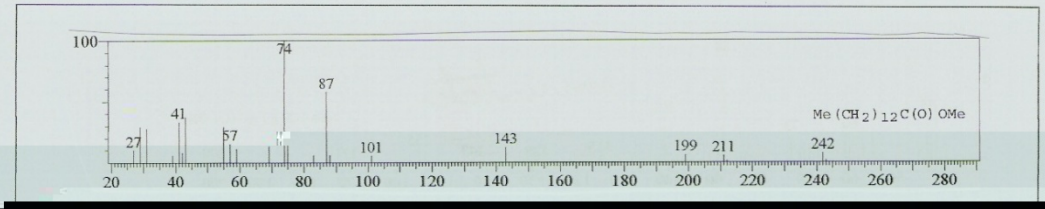


AII-MS15.2: Espectro de massa de identificação do caprato de etila

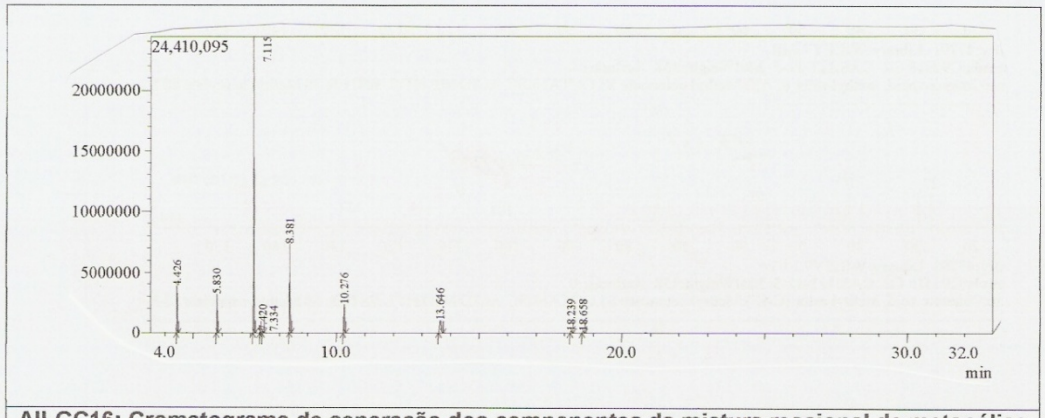


AII-MS15.3: Espectro de massa de identificação do laurato de etila

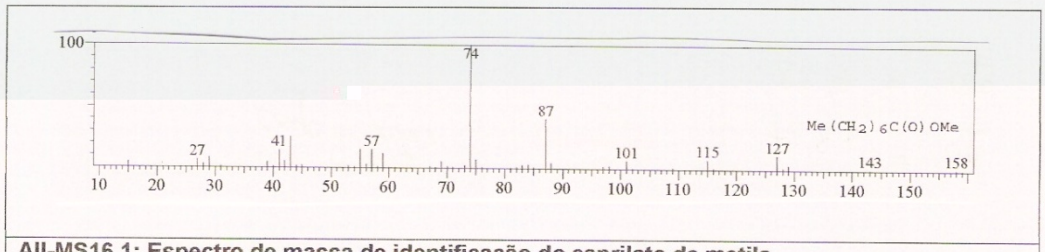
XXXI


100
74
87
41
57
27
101
143
199
211
242
Me(CH2)12C(O)OMe
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280

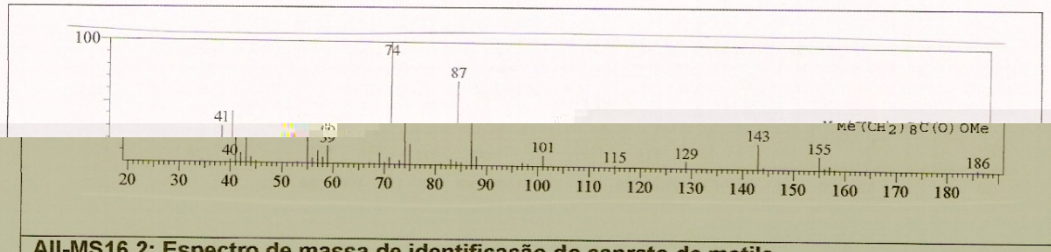
AII-(GC-MS-16): SISTEMA REACIONAL 78



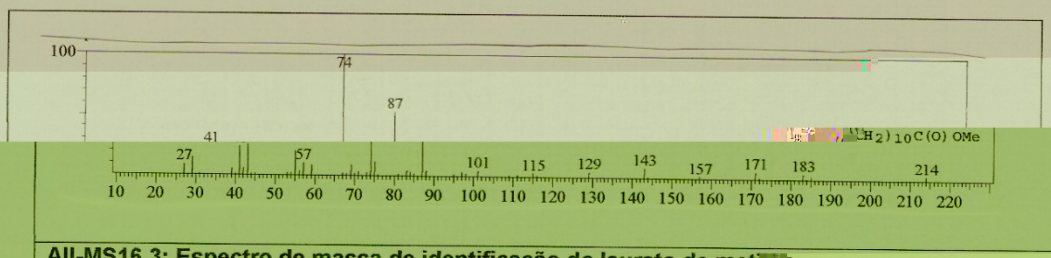
AII-GC16: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de babaçu com CH_3OK .



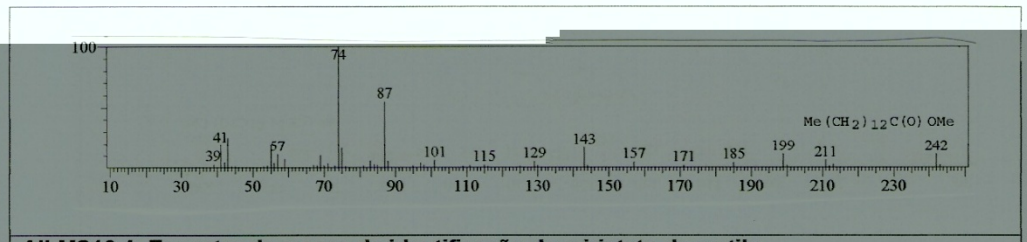
AII-MS16.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de metila



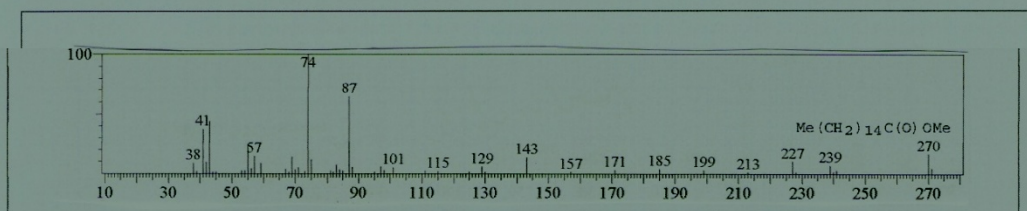
AII-MS16.2: Espectro de massa de identificação do caprato de metila



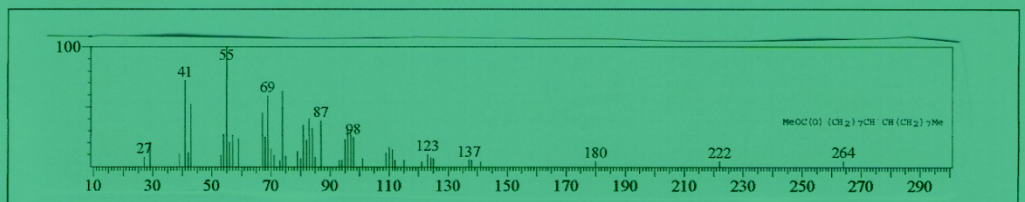
AII-MS16.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila



AII-MS16.4: Espectro de massa de identificação do miristato de metila

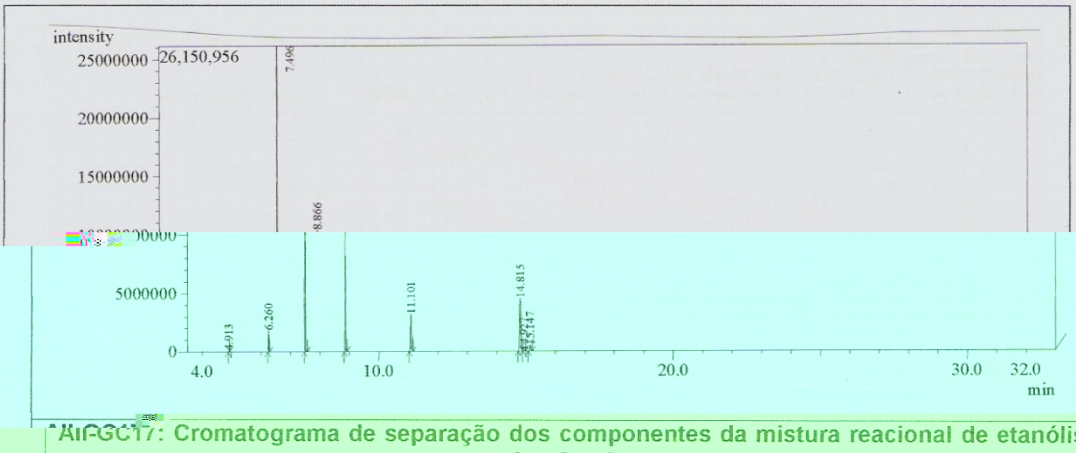


AII-MS14.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila

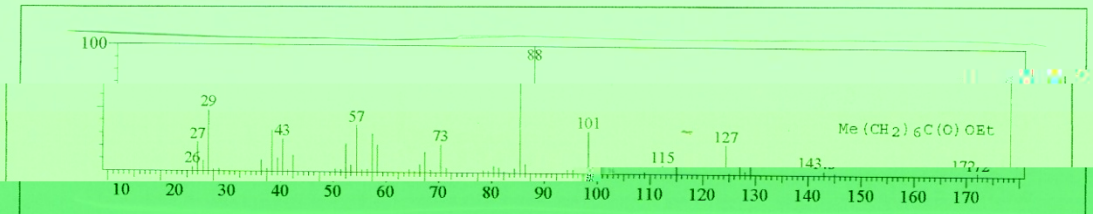


AII-MS16.6: Espectro de massa de identificação do oleato de metila

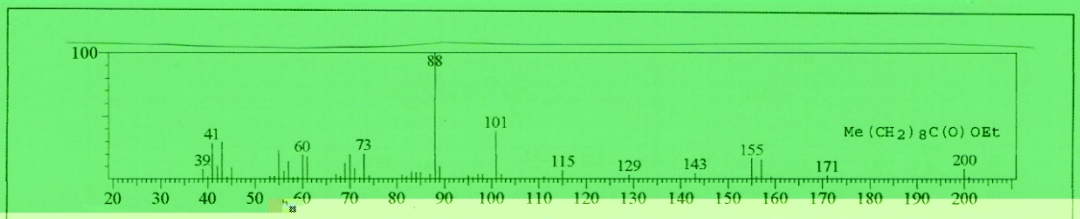
AII-(GC-MS-17): SISTEMA REACIONAL 79



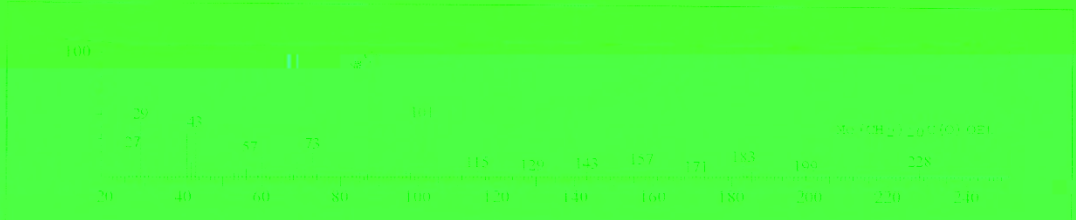
AII-GC17: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de etanólise de óleos de amêndoas de palmiste com CH_3CH_2OK.



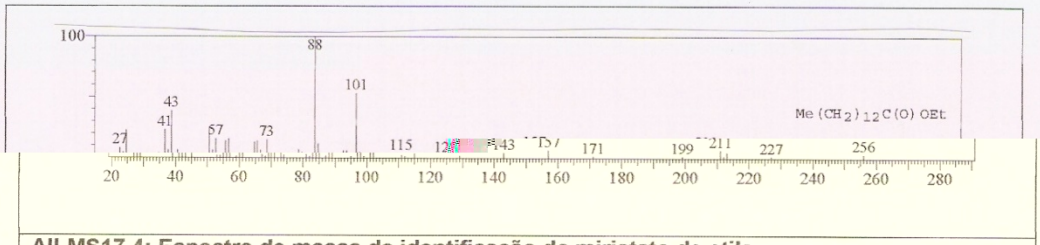
AII-MS17.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de etila



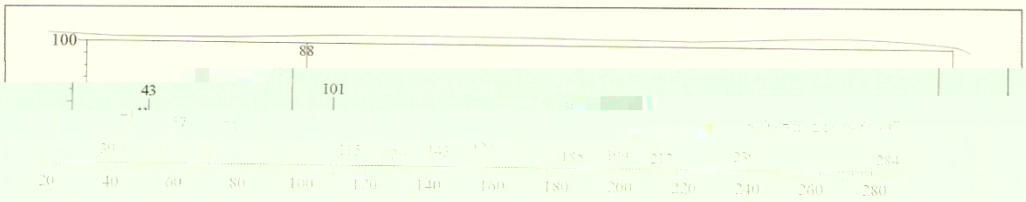
AII-MS17.2: Espectro de massa de identificação do caprato de etila



AII-MS17.3: Espectro de massa de identificação do laurato de etila

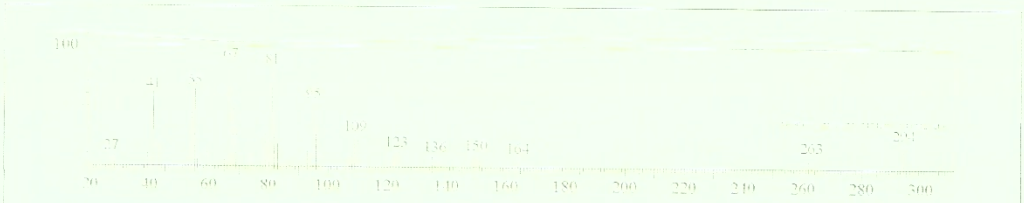


AII-MS17.4: Espectro de massa de identificação do miristato de etila



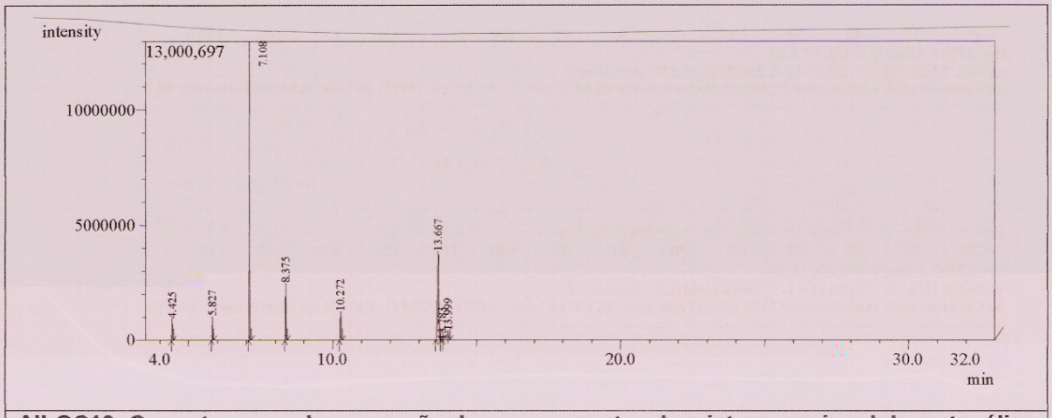
AII-MS17.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de etila

AII-MS17.6: Espectro de massa de identificação do oleato de etila

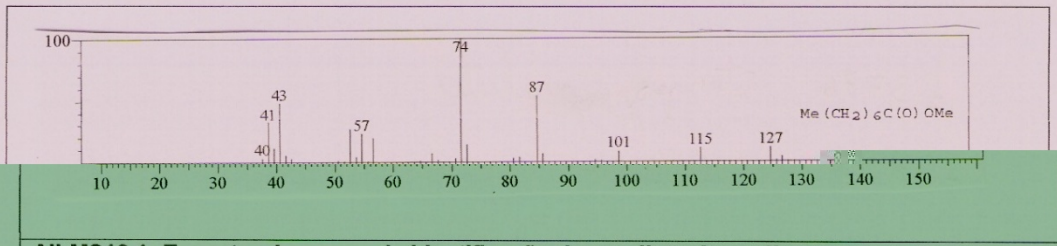


AII-MS17.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de etila

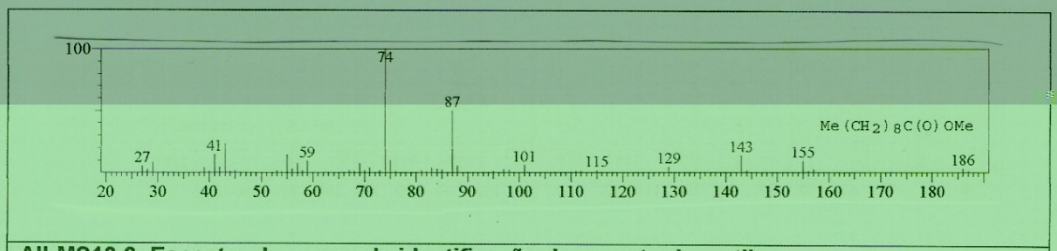
AII-(GC-MS-18): SISTEMA REACIONAL 80



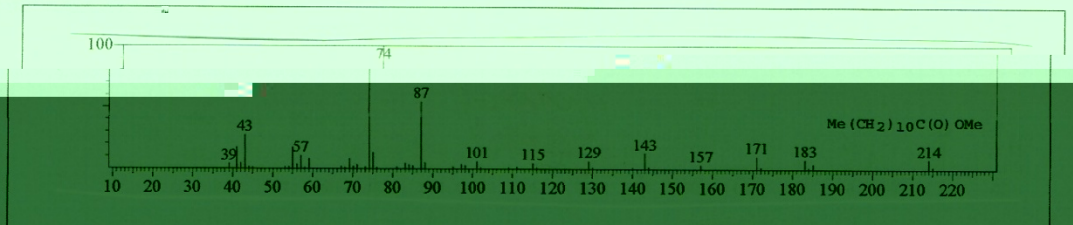
AII-GC18: Cromatograma de separação dos componentes da mistura reacional de metanólise de óleos de amêndoas de palmiste com CH_3OK .



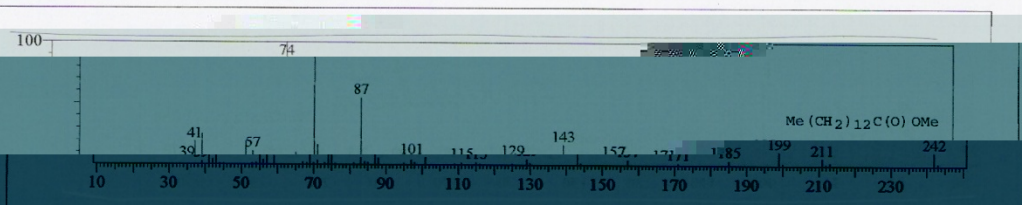
AII-MS18.1: Espectro de massa de identificação do caprilato de metila



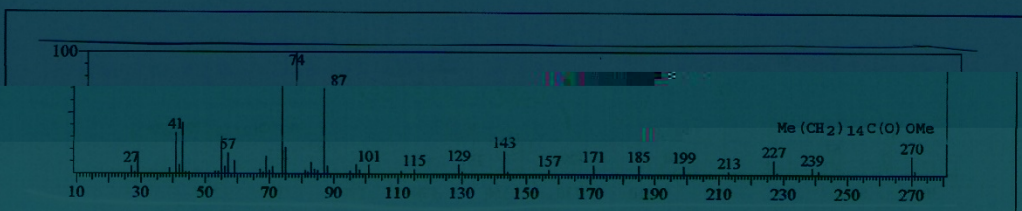
AII-MS18.2: Espectro de massa de identificação do caprato de metila



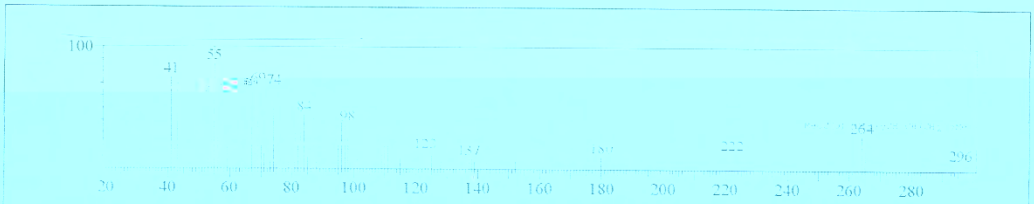
AII-MS18.3: Espectro de massa de identificação do laurato de metila



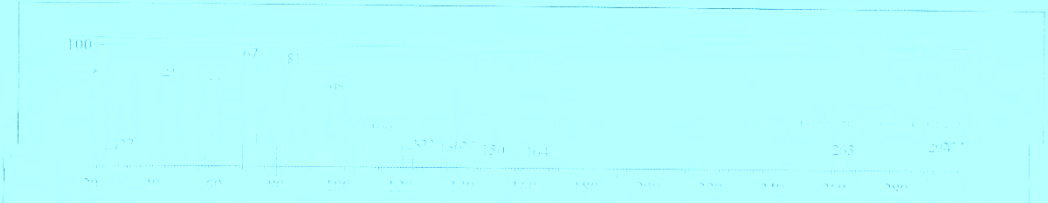
AII-MS18.4: Espectro de massa de identificação do miristato de metila



AII-MS18.5: Espectro de massa de identificação do palmitato de metila



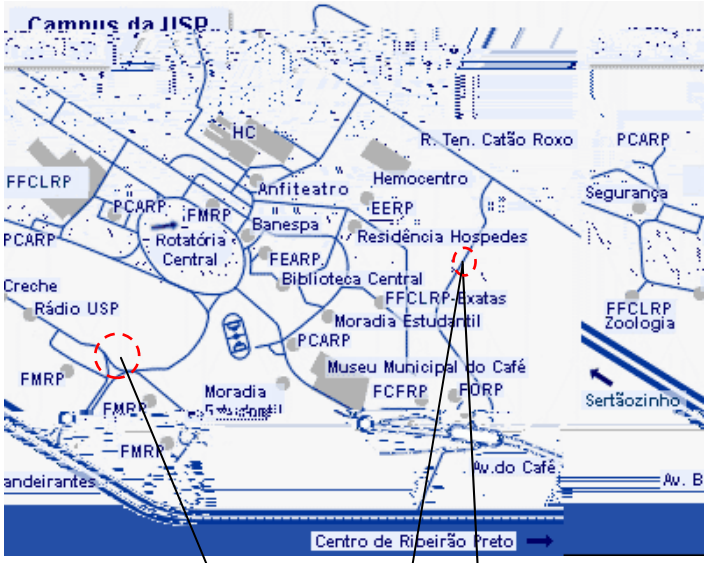
AII-MS18.6: Espectro de massa de identificação do oleato de metila



AII-MS18.7: Espectro de massa de identificação do linoleato de metila

ANEXO IIII

Anexo III1: Localização das palmeiras de macaúba das quais os frutos foram utilizados nas atividades de pesquisa do presente trabalho



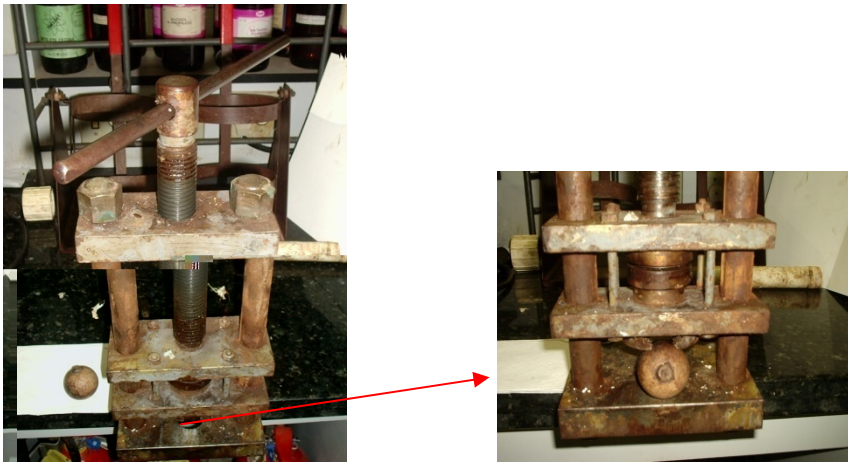
Localização

A **B**

Palmeiras

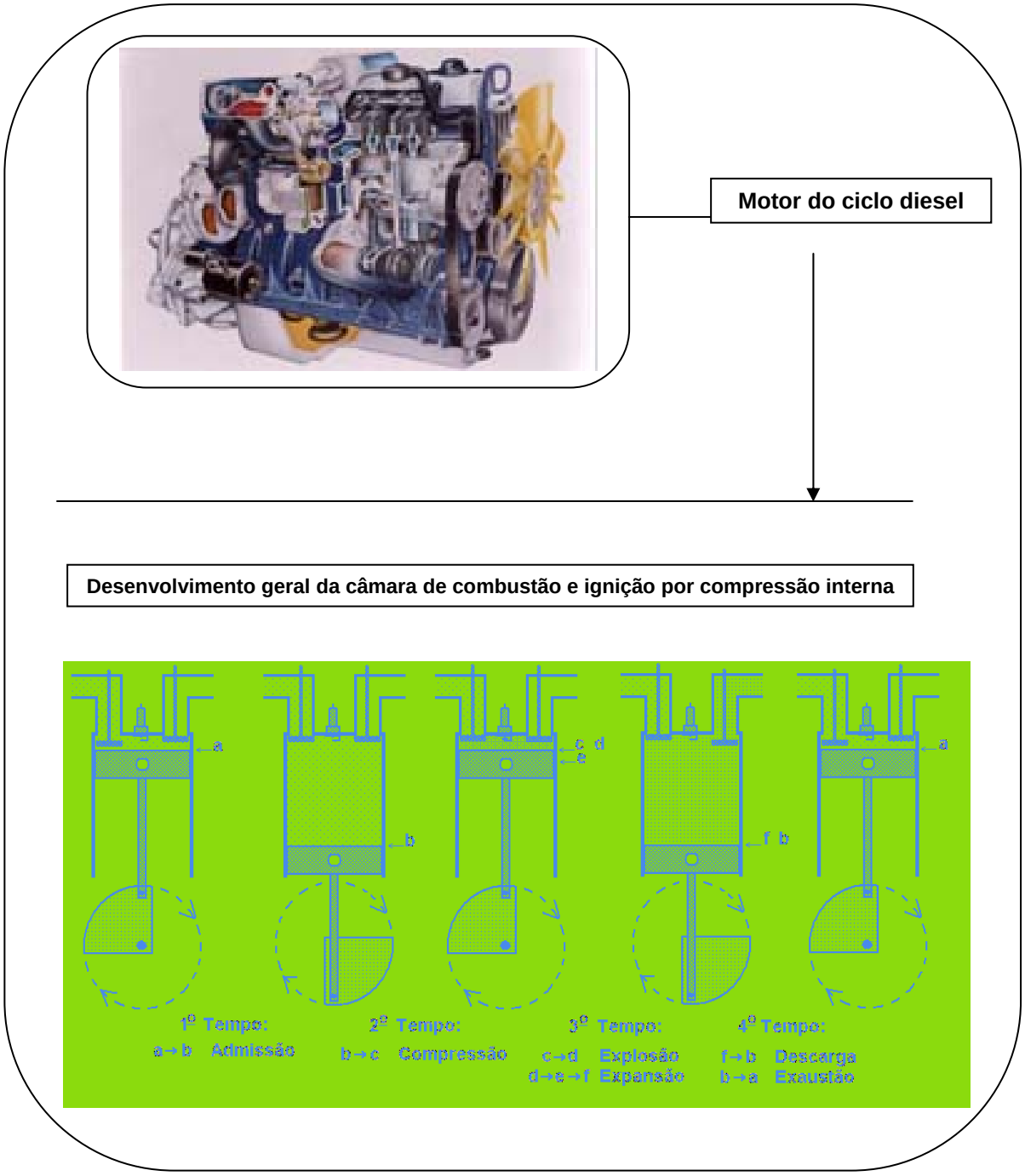
Anexo III2: Pesquisa, desenvolvimento e produção de biodiesel na FFCLRP-USP.

Anexo III3: Equipamento utilizado para a separação e rompimento do lenho dos frutos de macaúba para a retirada das amêndoas.



ANEXO IV

Anexo IV1: Esquema geral de funcionamento da câmara de combustão interna e ignição por compressão de um motor do ciclo diesel. (conforme demec-UFMG)



Anexo IV2: Características físicas da palmeira macaúba.

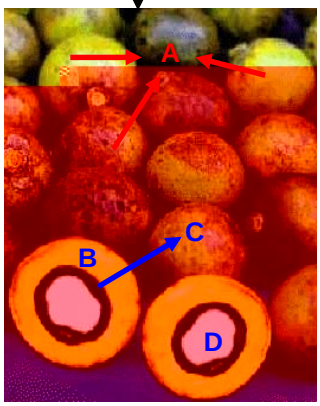
Macaúba
Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd.ex Mart.

Características
Altura: 10 a 15m
Diâmetro de tronco: 20 a 30 cm
Comprimento das folhas: 1,5 a 2m
Produção em cachos: 1 a 5 por ano
Período de maior frutificação: setembro – janeiro
Nomes comuns: macaúba, bocaiúva, coco de catarro, coco baboso, coco de espinho, mucajá.

Classificação Científica
Reino: Plantae
Divisão: Magnoliophyta
Classe: Liliopsida
Subclasse: Arecidae
Ordem: Arecales
Família: Arecaceae (Palmae)
Gênero: Acrocomia
Espécie: A. aculeata

Espinhos: características
Localização: nós dos troncos, folhas e cachos
Comprimento máx.: 9 a 12 cm

Cacho: características
Total de frutos: 300 a 400 un.
Comprimento: 60 a 80 cm



Frutos: características
Diâmetro: 2 a 5 cm
Massa: 25 a 40g
Divisão:
A) Epicarpo (casca)
B) Mesocarpo (polpa)
C) Endocarpo (lenho)
D) Amêndoa

Anexo IV3: Página inicial da primeira patente (Chavanne-1937) que apresenta a transformação de óleos vegetais em Biodiesel (ésteres alquílicos) e sua utilização como combustíveis.

Ministère
des Affaires Économiques

Administration
du Commerce Intérieur

SERVICE
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
ET COMMERCIALE

No 422.877.

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques

Vu la loi du 24 mai 1854 ;

Vu le procès-verbal dressé le 28 juillet 1937, à 12 h –,

au greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* Mr Ch. G. Chavanne, 22, rue Berckmans, à Saint-Gilles-Bruxelles, repr. par Mr G. Vander Haeghen à Bruxelles

un brevet d'invention pour : Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 août 1937.

Au nom du Ministre et par délégation
~~Le Directeur-général du Commerce Intérieur~~
Le Directeur, Chef de Service ;

Tychon, 1000, 21/8, Lot 1, 19/8, 4000 ex.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo