

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS -UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS-ICE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQ**

Gordura de ucuúba: caracterização química e síntese de biodiesel

Orivaldo da Silva Lacerda Júnior

MANAUS –AMAZONAS

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Orivaldo da Silva Lacerda Júnior

Gordura de ucuúba: caracterização química e síntese de biodiesel

Dissertação apresentada à Coordenação do programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Dr. Sergio Massayoshi Nunomura
Co-orientadora: Profa. Dra. Rita Nunomura**

MANAUS –AMAZONAS

2009

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAM

Lacerda, Orivaldo da Silva Júnior

Gordura de ucuúba: caracterização (físico-química), preparação de biodiesel e metabólitos secundários.

/

Orivaldo da Silva Lacerda Júnior - Manaus: UFAM/ Instituto de Ciências Exatas,
2009.

83f.: Il.

Orientador: Sergio Massayoshi Nunomura

Dissertação (Mestrado) – UFAM / Instituto de Ciências Exatas / PPGQ

1. Amazônia 2. Biodiesel 3. *Virola surinamensis* 4. Fitoquímica 5. Neolignana
I. Nunomura, Sergio Massayoshi II Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

A Deus nosso senhor por ter me dada força, sabedoria persistência nos momentos mais difíceis na minha vida e por ter me dado uma grande conquista.

A minha mãe Marina Suely Santos Lacerda, por te abdicada a sua vida pela criação dos seus 5 filhos.

A minha irmã Dayane Ysabelita Santos Lacerda, pelos incentivos e motivação ao inserir nessa profissão tão maravilhosa chamado química.

Ao meu irmão querido Carpegiane Santos Lacerda, pela força e dedicação financeira nas horas mais difíceis da minha vida.

Ao meu orientador, Dr. Sergio Massayoshi Nunomura pela paciência, dedicação, conhecimento e formação profissional durante a realização deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-graduação em Química da UFAM, em especial a professora Dra. Maria Belém, Afonso Duarte e Ana Lucia Galota.

Aos meus colegas de turma: Lorreta Ennes de Carvalho, Darlene da Silva Pinto, Liege Amanosa Maciel Magalhães, Julio Ribeiro, Marcondes Silva.

Os amigos Júlio Fabio Cerdeira, Cyro Gomes Ruy Pacheco e Ruy Pacheco Junior pela amizade, incentivo e dedicação.

As técnicas Mirian Santos e Gláucia Cauper (CPPN-INPA) pelo grande incentivo e carinho.

Aos amigos do laboratório: Patrícia Pinto, Helem Cristina, Suniá Gomes, Dulcimar Quadros, Kethellin Batista, Magno Perêa, Melotti Fabiano, Rita Cynara, Sintia Lisboa, Viviane Guedes, Zelina Estevam, Banny Barbosa, Ana Cristina, Rita Nunomura, Rodrigo César Amorim, Márcia Rúbia, Marycleuma Henrique e em especial a Andresa Cruz Barreto pela dedicação e ajuda em quase todos os experimentos desse trabalho.

Aos técnicos do CBA: Laura Cristina P. de Oliveira, Raimundo Carlos Junior, Aline Martins e ao Dr. Massayoshi Yoshida pelos espectros cedidos.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Óleos e gorduras.....	6
1.2 Ácidos graxos.....	7
1.3 Ucuúbas.....	9
1.4 Processo de transmissão de energia na região Amazônica.....	12
1. Biossíntese de lignóides.....	13
2. OBJETIVO.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Soluções e padronizações de soluções.....	21
3.1.1 Solução padronizada de HCl 0,1 N.....	21
3.1.2 Solução padronizada de NaOH 0,1 N.....	21
3.1.3 Solução padronizada de Na ₂ CO ₃ 0,5 N.....	21
3.1.4 Solução padronizada de HCl 0,5 N.....	21
3.1.5 Solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,05 N.....	21
3.1.6 Solução de Amido 1 %.....	22
3.1.7 Solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 N.....	22
3.1.8 Solução de Wijs.....	22
3.1.13 Solução padronizada de KOH metanólico 0,5 N.....	22
3.2 Caracterização físico-química dos óleos.....	22
3.2.1 Determinação do índice de acidez.....	22
3.2.2 Porcentagem de ácidos graxos livres.....	23
3.2.3 Determinação do índice de saponificação.....	23

3.2.4 Determinação do índice de peróxidos.....	24
3.2.5 Determinação do índice de iodo.....	25
3.2.6 Determinação do material insaponificável.....	25
3.3 Determinação da cadeia de ácidos graxos.....	26
3.4 Obtenção da gordura de ucuúba.....	27
3.5 Triagem da gordura de ucuúba.....	27
3.6 Extração de material insaponificável da gordura de ucuúba com diferentes proporções de álcoois.....	27
3.7. Neutralização da gordura de ucuúba misturada e sem material insaponificável.....	29
3.8 Avaliação da qualidade de biodiesel.....	30
3.9 Transesterificação por catálise ácida via metílica da gordura de ucuúba.....	31
3.10. Transesterificação por catálise básica via metílica da gordura de ucuúba refinada e neutralizada.....	32
3.11. Transesterificação por catálise básica via etílica da gordura de ucuúba refinada e neutralizada.....	33
3.12 Esterificação por catálise ácida heterogênea de gordura de ucuúba.....	33
3.13 Hidrólises da gordura de ucuúba clara, seguido de esterificação em catálise ácida heterogênea.....	34
3.14 transesterificação por catálise ácida (HCl 37 %) da fase superiora da glicerina.....	34
3.15. Fracionamento cromatográfico do material insaponificável da gordura de ucuúba.....	35
3.16. Fracionamento cromatográfico da Fração F-17.....	37
3.17. Fracionamento cromatográfico da Fração F 20/21D3.....	39
3.18. Recristalização das rações F-23 e F-24.....	41
3.19. Fracionamento cromatográfico da Fração F 22/23.....	42
3.20. Recristalização das rações F-30/31.....	43
3.21. Teste de atividade antioxidante de DPPH em placa de CCD.....	44
3.22. Equipamentos de Ressonância Magnética Nuclear utilizada RMN ¹ H e ¹³ C.....	44

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Caracterizações físico-química dos óleos e gorduras.....	45
4.2 Análise da composição da cadeia graxa das amostras de gordura de ucuúba bruta e filtrada, gordura escura e gordura clara.....	47
4.3 Extração de material insaponificável.....	49
4.4 Resultados da transesterificação de catálise ácida da gordura de ucuúba bruta pela via metílica.....	50
4.5 Resultados da transesterificação de catálise básica da gordura de ucuúba neutralizada e refinada pela via metílica.....	52
4.6 Resultados da transesterificação de catálise básica da gordura de ucuúba neutralizada e refinada pela via etílica.....	56
4.7 Efeito do teor de catalisadores na reação de transesterificação via etílica.....	57
4.8 Efeito da relação gordura/etanol na reação de transesterificação via etílica.....	60
4.9 Biodiesel obtido da esterificação da gordura de ucuúba sem material insaponificável.....	63
4.10 Biodiesel obtido da gordura de ucuúba branca sem material insaponificável em duas etapas (hidrólise seguida de esterificação).....	66
4.11 Determinação e identificação estrutural das substâncias isoladas.....	66
4.11.1. Elucidação estrutural da fração F-12/14/18.....	66
4.11.2 Elucidação estrutural da fração F23, 24 e MPMI.....	70
4.11.3 Elucidação estrutural da fração F F30/31 A 4.....	72
4.11.4. Elucidação estrutural da fração F-40.....	75
5. CONCLUSÃO.....	76
6. REFERÊNCIAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transesterificação de triacilglicerídeos com álcool, com três reações reversíveis. R', R'' e R''', representam os grupos alquila.....	2
Figura 2. Mecanismo da transesterificação via catálise básica (Streitwieses <i>et al</i> , 1992).....	4
Figura 3. Mecanismo da transesterificação via catálise ácida (Streitwieses <i>et al</i> , 1992).....	5
Figura 4. Biossíntese de ácidos graxos (Simões <i>et al</i> , 2004).....	7
Figura 5. <i>Virola surinamensis</i> : A, planta adulta; B, Ramos florífero; C, frutos aberto mostrado; D, arilo; E, frutos, arilos e sementes com tegumentos; F, sementes secas com tegumentos.....	11
Figura 6. Via de formação de lignóides. (proposta de Gottlieb).....	14
Figura 7. Exemplo de esqueletos de lignanas.....	16
Figura 8. Neolignanas isoladas de ucuúba (<i>Virola surinamensis</i>).....	17
Figura 9. Atividades biológicas de alguns lignóides (Simões <i>et al</i> , 2002).....	19
Figura 10. Separação do biodiesel em funil de separação após adição de glicerina.....	33
Figura 11. Tratamento da glicerina com ácido clorídrico.....	34
Figura 12 Perfil cromatográfico da coluna apolar da gordura de ucuúba bruta e filtrada.....	48
Figura 13 Perfil Cromatográfico da coluna polar da gordura de ucuúba bruta e filtrada.....	49
Figura 14. Análise de CCD da glicerina e glicerina tratada em HCl na transesterificação da gordura de ucuúba via etílica.....	56
Figura 15. Substância da fração F12/14/18.....	69
Figura 16. Hidroxi-galbulina/F-23/F24/MPMI.....	71
Figura 17. Estereoquímica relativa do anel lactônico (A: tipo jurenolido C; B: epi-jurenolido C).....	72
Figura 18. Lactona / F 30/31 A 4.....	73
Figura 19. F-40/Ácido meso-dihidroguaiarético.....	76

LISTA DE ESQUEMA

Esquema 1. Avaliação da extração do material insaponificável.....	28
Esquema 2. Extração do material insaponificável da gordura de ucuúba em maior escala....	29
Esquema 3. Neutralização química da gordura sem insaponificáveis.....	30
Esquema 4. Coluna filtrante do material insaponificável.....	35
Esquema 5. Coluna cromatográfica das frações reunidas 7 a 12.....	36
Esquema 6. Recristalização da fração F-20.....	36
Esquema 7. Coluna cromatográfica fração 17.....	37
Esquema 8. Separação por CCDP da fração 20/21.....	38
Esquema 9. Separação por CCDP da fração 20/21D.....	38
Esquema 10. Coluna cromatográfica da fração 20/21D3.....	39
Esquema 11. Separação por CCDP da fração 12.....	40
Esquema 12. Separação por CCDP da fração 14-18.....	40
Esquema 13. Recristalização da fração 23.....	41
Esquema 14. Recristalização da fração 24.....	41
Esquema 15. Coluna Flash das Frações 22/23.....	42
Esquema 16. Recristalização da fração F-30/31.....	43
Esquema 17. Placa preparativa da fração F-30/31 B.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.....	8
Tabela 2. Rfs médios de padrões.....	31
Tabela 3. Resultados dos testes físico-químicos das três tipos de gordura de ucuúba.....	46
Tabela 4. Análise por CG de padrões de ésteres metílicos (FAME).....	48
Tabela 5. Composição da cadeia graxa da gordura de ucuúba bruta e filtrada.....	49
Tabela 6. Rendimento e densidade do biodiesel etílica obtida da gordura de ucuúba refinada e neutralizada obtida com diferentes catalisadores básicos.....	62
Tabela 7. RMN ^1H e ^{13}C (CDCl_3 em 500 MHz) F- 12/14/18.....	69
Tabela 8. Dados de RMN da F-24 ($\text{CDCl}_3/\text{MEOD}$ em 500 MHz).....	71
Tabela 9. Comparação dos sinais das da substancia F30/31 A 4 comparada com a lactona.....	75
Tabela 10. Comparação do RMN ^1H e ^{13}C da F-40 e do ácido meso-dihidroguaiaurético.....	76

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Comparação entre os métodos de extração do material insaponificável da gordura.....	50
Gráfico 2. Rendimento e qualidade (densidade) do biodiesel metílico obtido da gordura de ucuúba bruta filtrada na proporção molar de 1:6 com diferentes concentrações de catalisador HCl.....	51
Gráfico 3. Rendimento e qualidade (densidade) do biodiesel metílico obtido da gordura de ucuúba bruta filtrada com e sem material insaponificável a diferentes proporções de metanol e HCl a 1,0 N.....	52
Gráfico 4. Rendimento e qualidade (densidade) de biodiesel metílico obtido da gordura clara neutralizada e refinada na proporção molar de 1:6 e diferentes proporções de (KOH) a 50 °C por 2h.....	53
Gráfico 5. Rendimento e qualidade (densidade) de biodiesel metílico obtido da gordura de ucuúba neutralizada e refinada com diferentes proporções de gordura/metanol e catalisador básico 2% a 50 °C.....	54
Gráfico 6. Rendimento e qualidade de biodiesel metílico da gordura neutralizada e refinada obtido pela transesterificação por catálise básica com 2% de KOH e relação gordura/metanol 1:9 a diferentes temperaturas.....	55
Gráfico 7. Rendimento de biodiesel etílico obtido da gordura de ucuúba neutralizada e refinada pela transesterificação por catálise básica homogênea na razão molar de 1:6 gordura/etanol de 80 °C por 2 h com diferentes catalisadores e suas concentrações.....	58
Gráfico 8. Rendimento do biodiesel etílico da gordura de ucuúba refinada e neutralizada por catálise básica (KOH, NaOH e Etóxido de sódio 4 %) e diferentes relações molares de gordura /etanol 1:6,1:12;1 numa temperatura de 80 °C.....	59
Gráfico 9. Rendimento do biodiesel etílico da gordura de ucuúba refinada e neutralizada pela catálise básica (KOH, NaOH e Etóxido de sódio 2%) e via etílica com diferentes proporções molares de gordura /etanol a 80 °C.....	60
Gráfico 10. Rendimento do biodiesel etílico da gordura de ucuúba refinada e neutralizada por catálise básica pela via etílica, com diferentes proporções molares de gordura /etanol para os catalisadores KOH (4%0 e NaOH (2%) e 1:9 e para etóxido de sódio (1 %), a diferentes temperaturas e 2 horas de reação.....	61

Gráfico 11. Rendimento e qualidade do biodiesel etílico da gordura de ucuúba clara refinada e filtrada pela esterificação com catalisador (FeCl_3) seguido de transesterificação por catálise básica com KOH 4% e relação molar gordura/etanol 1:12.....	64
Gráfico 12. Rendimento e qualidade do biodiesel metílico da gordura de ucuúba clara e filtrada pela esterificação com catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ seguido de transesterificação em catálise básica pela via metílica e relação molar 1:12.....	65
Gráfico 13. Rendimento e qualidade do biodiesel etílico da gordura de ucuúba bruta e filtrada obtida pela esterificação com catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com diferentes proporções de catalisador de Lewis, seguido de transesterificação por catálise básica KOH (4%) com relação molar gordura etanol 1:9.....	66
Gráfico 14. Rendimento e qualidade do biodiesel etílico da gordura de ucuúba branca e filtrada hidrolisada com NaOH nas proporções de 3 e 4% em etanol absoluto 1:3 seguido de esterificação com acido de Lewis $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	67

LISTA DE ESPECTROS

ESPECTRO 1-Espectro de RMN ¹ H da substância F23B (Acetona (d6) em 500MHZ).....	84
ESPECTRO 2-Espectros ampliado de RMN 1H na região não Aromático da amostra F23B.....	85
ESPECTRO 3-Espectros ampliado de RMN 1H na região não Aromático da amostra F23B....	86
ESPECTRO 4-Espectro de Carbono da amostra F23B (MeOD em 125 MHZ).....	87
ESPECTRO 5-Espectro de RMN ¹ H da substância F24B (Acetona (d6) em 500MHZ).....	88
ESPECTRO 6-Espectros ampliado de RMN 1H da região do Aromático da amostra F24B.....	89
ESPECTRO 7- Espectros ampliado de RMN ¹ H na região (2,922 a 2,661 ppm) não Aromático da amostra F24B.....	90
ESPECTRO 8- Espectros ampliado de RMN ¹ H na região (7,50 a 6,00) Aromático da amostra F24B.....	91
ESPECTRO 9- RMN ¹³ C da F24B em (MeOD/CDCl ₃ em 125 MHZ).....	92
ESPECTRO 10- RMN ¹³ C da F24B das metóxilas na região próxima de 55 ppm (MeOD/CDCl ₃ em 125 MHZ).....	93
ESPECTRO 11- Espectro de RMN ¹ H da substância MPMI (Acetona (d6) em 500MHZ).....	94
ESPECTRO 12- Espectro ampliado de RMN ¹ H na região do aromático da substância MPMI (Acetona (d6) em 500MHZ).....	95
ESPECTRO 13-Espectro ampliado de RMN ¹ H na região (3,893 a 2652 ppm) não aromático da substância MPMI.....	96
ESPECTRO 14- Espectro ampliado de RMN ¹ H da região (2,160 a 0,956 ppm) não aromático da substância MPMI.....	97
ESPECTRO 15- Espectro de RMN ¹ H F 12/14/18 em CDCl ₃ 500 MHZ.....	98
ESPECTRO 16- Espectro ampliado de RMN ¹ H da região do aromático da F 12/14/18.....	99
ESPECTRO 17- Espectro ampliado de RMN ¹ H da região de 2.746 a 2.2660 ppm da F 12/14/18.....	100
ESPECTRO 18-Espectro ampliado de RMN ¹ H na região de 1.550 a 0.835 ppm da F 12/14/18.....	101
ESPECTRO 19- Espectro de RMN ¹³ C da Amostra F12/14/18 em CDCl ₃ em 125 MHZ.....	102

ESPECTRO 20- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 em CDCl_3 em 500 MHZ.....	103
ESPECTRO 21- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 da região aromática em CDCl_3 em 500 MHZ.....	104
ESPECTRO 22- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 da região de 5,907 ppm.....	105
ESPECTRO 23- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 entre as regiões de 4,25 a 4,00 ppm.....	106.
ESPECTRO 24- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 na região alifática (2,61 a 1,587 ppm).....	107
ESPECTRO 25- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 dos picos na região de 1,462 e 1,260 ppm.....	108
ESPECTRO 26- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 em CDCl_3 500 MHz.....	109
ESPECTRO 27- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 na região aromática.....	110
ESPECTRO 28- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 nas regiões de 77,767 e 76,520 ppm.....	111
ESPECTRO 29- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 correspondente da cadeia lateral.....	112
ESPECTRO 30- Espectro de RMN ^1H da Amostra F30/31A4 em CDCl_3 em 500 MHz.....	113
ESPECTRO 31- Espectro de RMN ^1H da Amostra F30/31A4 na região entre 4,177 e 4,014 ppm.....	114
ESPECTRO 32- Espectro de RMN ^1H da Amostra F30/31A4 dos picos 2,266 ppm e dos multipletos 1,775 e 1,623 ppm.....	115
ESPECTRO 33- Espectro de RMN de ^{13}C da Amostra F30/31A4 em CDCl_3 em 125 MHZ.....	116
ESPECTRO 34- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31 A 4 nas regiões de 77,27 e 76,49 ppm.....	117
ESPECTRO 35- RMN ^1H da Amostra OLUT 40 em CHCl_3 em 500 MHZ.....	118

ABREVIATURAS

AcOEt-Acetato de etila\

AG- ácido graxo

ANP- Agencia nacional do petróleo

BH-base

CBA- Centro de Biotecnologia do Amazonas

CCD- Cromatografia de Camada Delgada

CCDP- Cromatografia de Camada Delgada Preparativa

CG- Cromatografia gasosa

cm- centímetro

COSY- Correlation Spectroscopy

DCM-Diclorometano

dd-dublete dublete

ddd-duplo-duplo dublete

DEPT- Intensificação sem distorção por transferência de polarização

dt-duplo tripleto

d- dublete

EM- Espectro de Massa

ENO- efeito nuclear overhauser

EtOH- etanol

EtONa- etóxido de sódio

g- grama

Hz- hertz

HSQC-

HMQC- Heteronuclear multiple quantum coherence

HMBC- heteronuclear multiple Bond coherence

Hex- Hexano

HOAc- ácido acético

iPrOH- Isopropanol

J- constante de acoplamento

m- multiplete

MeOH- metanol

M PMI-Material precipitado do material insaponificável

mL-mililitro

mg- miligrama

nm- nanômetro

NDGA-ácido nor-di-hidroguaiarético

PAL- fenilalaninase

PNPB-programa Nacional de Produção de Biodiesel

PND- próton noise decoupling

PPM- parte por milhão

RCF- razão da força centrífuga

Rfs- fator de retenção

ROH- álcool de cadeia curta

ROH⁻ íon alcóxido

R₁COOR, R₂COOR e R₃COOR- ésteres (biodiesel)

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

S₁- singleto largo

s- singleto

Tal-tirosinamonolase

T_R- tempo de retenção

UV- ultravioleta visível

δ-deslocamento químico

μL- microlito

RESUMO

A *Virola surinamensis* Rott Warb é uma espécie da família Myristicaceae explorada por causa da sua madeira. Esse estudo procurou caracterizar a gordura extraída de sua semente, uma parte renovável, abundante e pouco explorada da planta, cuja exploração, cuja exploração pode conciliar a preservação ambiental, o desenvolvimento regional sustentável para melhoria de vida das populações locais. Sementes coletadas e extraídas por prensagem mecânica na Comunidade do Roque localizada na Reserva extrativista do Juruá resulta numa gordura de coloração amarelada escura. Os índices físico-químicos dessa gordura foram obtidos por métodos oficiais e apresentaram alto índice de acidez e uma alta quantidade de material insaponificável. Foram realizados diferentes testes para separação dos insaponificáveis e a neutralização dessa gordura em laboratório. A gordura foi submetida a uma extração do m. insaponificável por um processo de partição líquido-líquido por 4 horas a 80 °C, seguido de neutralização com solução alcalina. Após a otimização desse processo o m. insaponificável foi extraído em maior escala com diferentes proporções de álcoois (metanol, etanol e etanol absoluto] tendo como melhor resultado a extração com metanol 1:2 gordura /metanol). Essa fração de insaponificável extraída com metanol foi submetida a um isolamento fitoquímico por diferentes técnica cromatográficas. Foram isoladas seis substância, que foram caracterizadas por Ressonância Magnética Nuclear utilizando técnica mono-(RMN 1H e 13C) e bidimensionais (COSY, HSQC e HMBC). Foram identificados quatro neolignanais: o meso-dihidroguaiarético, a hidroxigalbolina, f 23/mpmi e o f12/14/18 e duas lactonas do tipo jurenolido C. os ensaios de atividades antioxidantes qualitativos indicaram que todas as substâncias isoladas apresentam capacidade de seqüestro de radicais livres.

Após a filtragem da gordura filtrada, com índice de acidez mais elevado, foi submetido a uma transesterificação por catálise ácida homogênea com diferentes proporções de catalisador, pela via metflica. O rendimento alcançado numa única etapa foi de 58,6 % nas seguintes condições (gordura/ metanol 1:6, HCl 1 M, e temperatura 90 °C em 24 horas), esse resultado foi abaixo do esperado para catálise ácida que é acima de 90%, devido a presença de material insaponificável na gordura. A gordura que também foi neutralizada e submetida a transesterificação pela via metflica e etflica em diferentes relações molares por catálise básica homogênea (KOH, NaOH e EtONa), em diferentes proporções. O melhor resultado observado com maiores rendimentos, densidade e conversão em CCD foi de 90, 01 % nas seguintes condições (gordura/ metanol 1:9; KOH 2% e temperatura de 50 °C em 2 horas); para catálise

básica foi obtido 81,68 (gordura/etanol absoluto 1:12; KOH 4% e temperatura de 80 °C em 2 horas), 86,81 (gordura/etanol absoluto 1:6, NaOH 2% e temperatura de 60 °C em 2 horas) e 82,81 (gordura/etanol absoluto 1:6, EtONa 2% e temperatura de 80 °C em 2 horas). Tendo como melhor resulta a transesterificação com o catalisador básico NaOH.

A gordura bruta e a gordura branca obtida do m.insaponificável com alto índice de acidez foi submetida a uma esterificação com catalisadores heterogêneos (FeCl_3 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), seguidos de transesterificação em catálise básica, para obtenção de biodiesel. Foi obtido como melhor resultado 90,74 % nas seguintes condições (esterificação $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 2%; gordura/etanol 1:3 e temperatura de 90 °C em 4 horas e na transesterificação KOH 2%, gordura/etanol 1:12 e temperatura de 80 °C em 2 horas), já na hidrólise foi verificado melhor rendimento de 96,53 % na condições de (NaOH 4 %, gordura/ etanol absoluto 1:3 e temperatura de 90 °C em 1 hora e na esterificação gordura/etanol absoluto 1:3; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 2% a 90 °C em 2 horas).

A otimização do processo de preparação de biodiesel, a partir da gordura de ucuúba propiciará uma nova fontes de energia para as comunidades isoladas do interior do Estado do Amazonas.

ABSTRACTS

The *Virola surinamensis* Rott Warb is a kind of family Myristicaceae exploited because of their timber. This study sought to describe the fat extracted from its seed, part renewable, abundant and inexpensive operated the plant, whose operation can reconcile environmental preservation, sustainable regional development to improvement of life of local people. Seeds collected and drawn by mechanical pressing in the Community of Roque located in the extractive Reserve Jurua results in yellowing of fat dark. The contents of that fat physical and chemical methods were obtained from official and presented with characteristic of high acidity and a high amount of material unsaponifiables were made different tests for separation of unsaponifiable and neutralization of that fat in the laboratory. The fat was subjected to an extraction of the material unsaponifiables by a process of partition net-net for 4 hours at 80 °C, followed by neutralization with alkaline solution. After the optimization of this process, the material was extracted unsaponifiable on a larger scale with different proportions of alcohol (methanol, ethanol and absolute ethanol) with the best result the extraction with methanol 1:2 fat / methanol). That fraction of unsaponifiable extracted with methanol was subjected to a phytochemical isolation by different chromatographic techniques. There were isolated six substances, which were characterized by Nuclear Magnetic Resonance technique using mono- (^1H and ^{13}C NMR) and two-dimensional (COSY, HSQC and HMBC). 4 have been identified neolignanas the meso-dihidroguaiarético, hidroxigalbolina, f23/mpmi, f12/14/18 two lactones and the type jurenolido C. The trials of antioxidant activities qualitative indicated that all substances isolated present capacity of kidnapping of free radicals.

After filtering the fat, with higher rate of acidity, was subjected to a transesterification by acid homogeneous catalysis with different proportions of catalyst, through metílica. The yield reached in a single step was 58.6 % in the following conditions (fat / methanol 1:6, 1 M HCl, and temperature 90 ° C in 24 hours), this result was lower than expected for catalysis acid that is above 90 % Due to presence of material unsaponifiables in fat. The fat that has also been neutralised and submitted through the transesterification metílica and etílica relations in different molars by basic homogeneous catalysis (KOH, and EtONa NaOH), in different proportions. He had his best results seen with higher incomes, density and conversion to CCD was 90, 01 % under the following conditions (fat / methanol 1:9; KOH 2% and temperature of 50 °C in 2 hours), for basic catalysis was obtained 81.68 % (Fat / absolute ethanol 1:12; KOH 4% and temperature of 80 °C in 2h), 86.81 % (fat / absolute ethanol 1:6, 2% NaOH and temperature of 60

°C in 2horas) and 82.81 % (fat-ethanol absolute 1:6, EtONa 2% and temperature of 80 °C in 2horas). With the best result the transesterification with the basic catalyst NaOH.

The crude fat and fat white material obtained from the unsaponifiable with high acidity was subjected to an esterification with heterogeneous catalysts (FeCl_3 and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), followed by transesterification in catalysis basic to obtain biodiesel. Thus the following results were obtained 90.74% under the (esterification $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 2 %; fat / 1:3 ethanol and temperature of 90 °C in 4 hours and transesterification KOH 2 %, fat / 1:12 ethanol and temperature of 80 °C in 2 hours), cited in the hydrolysis was found better yield of 96.53% in terms of (NaOH 4%, fat / 1:3 absolute ethanol and temperature of 90 °C in 1 hour and esterification fat / absolute ethanol 1: 3; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 2% to 90 °C in 2 hours).

The optimization of the process of preparation of biodiesel, from the fat of ucuúba may provide a new source of energy to the isolated communities of the State of Amazonas.

INTRODUÇÃO

Combustíveis alternativos são cada vez mais importantes, devido, especialmente, à escassez das reservas de petróleo, às elevações nas cotações internacionais do preço do barril de petróleo e aos problemas de poluição ambiental. Um grande número de estudos têm mostrado que os óleos vegetais podem ser utilizados como alternativas promissoras ao diesel de petróleo (Bartholomew, 1981; Ziejewski e Kaufman, 1983).

O uso direto de óleos vegetais ou misturas de óleos em motores do ciclo diesel é considerado inviável, tanto para motores de injeção direta quanto indireta, movidos a diesel. Dentre os principais problemas destacam-se a presença de ácidos graxos nos óleos vegetais, a mais elevada viscosidade, a presença de gomas formadas por oxidação e polimerização durante a estocagem e a decomposição de carbonos (Ma e Hanna, 1999). Sendo assim, vários estudos têm sido conduzidos para desenvolver combustíveis derivados de óleos e gorduras vegetais, cujas propriedades e desempenho aproximem-se mais ao diesel de petróleo.

Do ponto de vista químico, os óleos e gorduras, são triacilglicerídeos de ácidos graxos ou triésteres do glicerol. Podem ser convertidos em produtos de mais elevado valor agregado tais como combustíveis (biodiesel), lubrificantes, solventes, adesivos, surfactantes, agroquímicos, entre outros produtos (Metzger, 2001). No Brasil, que é um país rico em espécies oleaginosas, existe um grande potencial agrícola a ser explorado, não apenas com relação ao aproveitamento das culturas temporárias (soja, mamona, milho), como também das perenes (dendê, pinhão-manso).

Por ser tratar de uma fonte de energia renovável, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável, pois proporcionam uma geração descentralizada de energia e com potencial de apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução.

Os dois processos de transformação de óleos vegetais em combustíveis alternativos são o craqueamento e a transesterificação. Considerando o custo de produção e o domínio sobre a tecnologia, a transesterificação destaca-se como a melhor escolha (Metzger, 2001).

O produto do craqueamento de óleos vegetais é composto principalmente de hidrocarbonetos, além de ácidos graxos e acroleína. Portanto, esse combustível denominado diesel de óleo vegetal, tem uma grande semelhança com o diesel de petróleo. Já o produto da transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) são ésteres (metílicos ou etílicos) de ácido graxos e a glicerina (Figura 1).

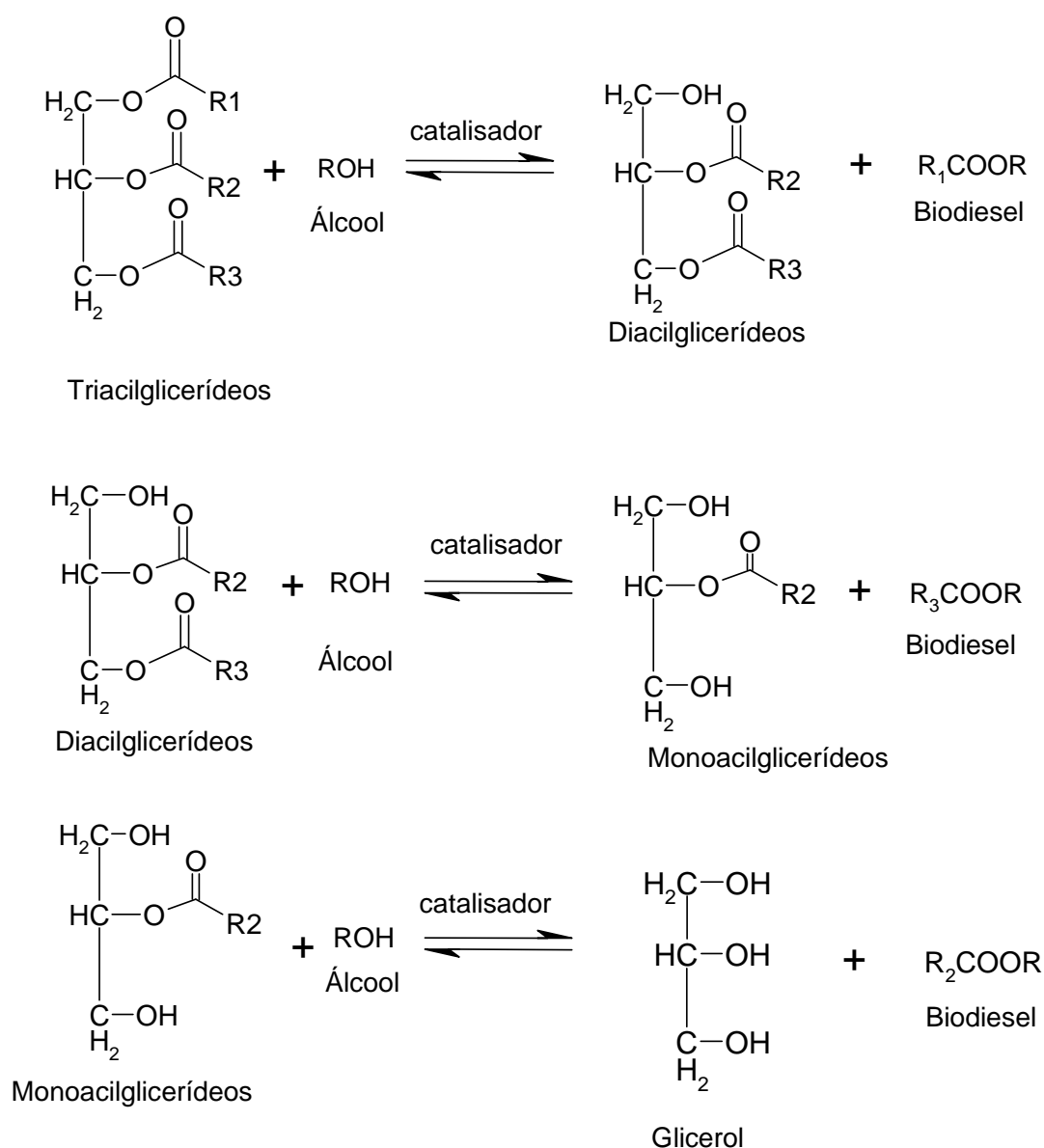


Figura 1. Transesterificação de triacilglicerídeos com álcool, com três reações reversíveis. R₁, R₂ e R₃ representam os grupos alquila (Costa Neto, 2002).

Biodiesel é definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como um derivado éster monoalquílico éster de ácido graxo de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos e gorduras vegetais ou animais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores a ciclo diesel) (Urioste, 2004). O biodiesel tem como vantagens e característica:

- (1) É renovável.
- (2) É virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos.
- (3) Tem número de cetano maior que o diesel.
- (4) Possui teor médio de oxigênio em torno de 11%.
- (5) Possuir maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel comercial.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, considerando que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importado anualmente (Nogueira e Pikman, 2002). O biodiesel até o momento tem custo de produção superior e preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial. Entretanto, o aproveitamento da glicerina, poderá tornar o preço de produção do biodiesel competitivo com o preço do diesel de petróleo (Urioste, 2004).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% ao diesel de petróleo (Ramos *et al*, 2003), resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de matérias particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa e chuvas ácidas. Sua difusão, em longo prazo, poderá proporcionar uma maior expectativa de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública.

Cabe ainda ressaltar que a adição de biodiesel ao óleo diesel, em termos gerais, melhora as características do combustível fóssil, pois possibilita a redução dos níveis de ruídos e melhora a eficiência da combustão pelo aumento do número de cetano (Urioste, 2004).

A produção de biodiesel pela reação de transesterificação deve ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas, particularmente as lipases. A transesterificação é o processo mais usado para a preparação de biodiesel nos Estados Unidos, Europa e Brasil. Os álcoois que podem ser usados são o metanol, etanol, butanol ou álcool amílico. Porém os mais utilizados são o metanol e etanol, principalmente pelo seu baixo custo (Urioste, 2004).

O emprego da catálise básica é preferível, pelo bom rendimento da transesterificação catalisada por base, mesmo em temperatura ambiente. É bastante rápida, quando comparada com a catálise ácida. Além disso, os catalisadores alcalinos são mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos do que os catalisadores ácidos. Os catalisadores básicos mais utilizados são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio. Na Figura 2 é mostrado o mecanismo da catálise básica.

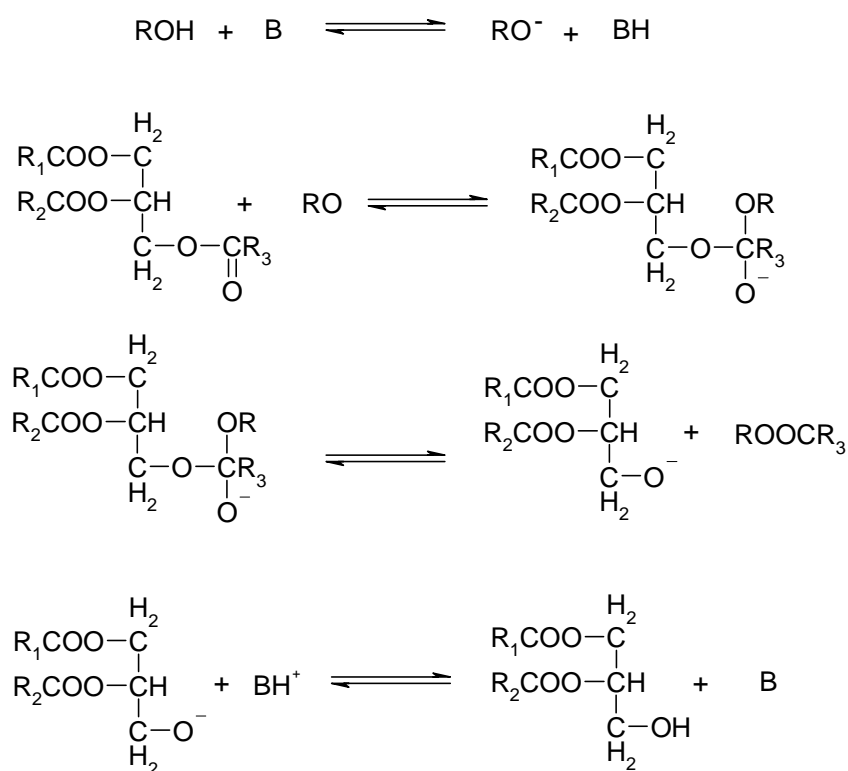


Figura 2. Mecanismo da transesterificação via catálise básica (Streitwieses *et al*, 1992).

A catálise alcalina é muito mais rápida do que a ácida, contudo, quando se utilizam óleos residuais com elevado teor de ácidos graxos livres, a catálise ácida é a mais indicada (Freedman *et al*, 1989). Na Figura 3 é mostrado o mecanismo da catálise ácida.

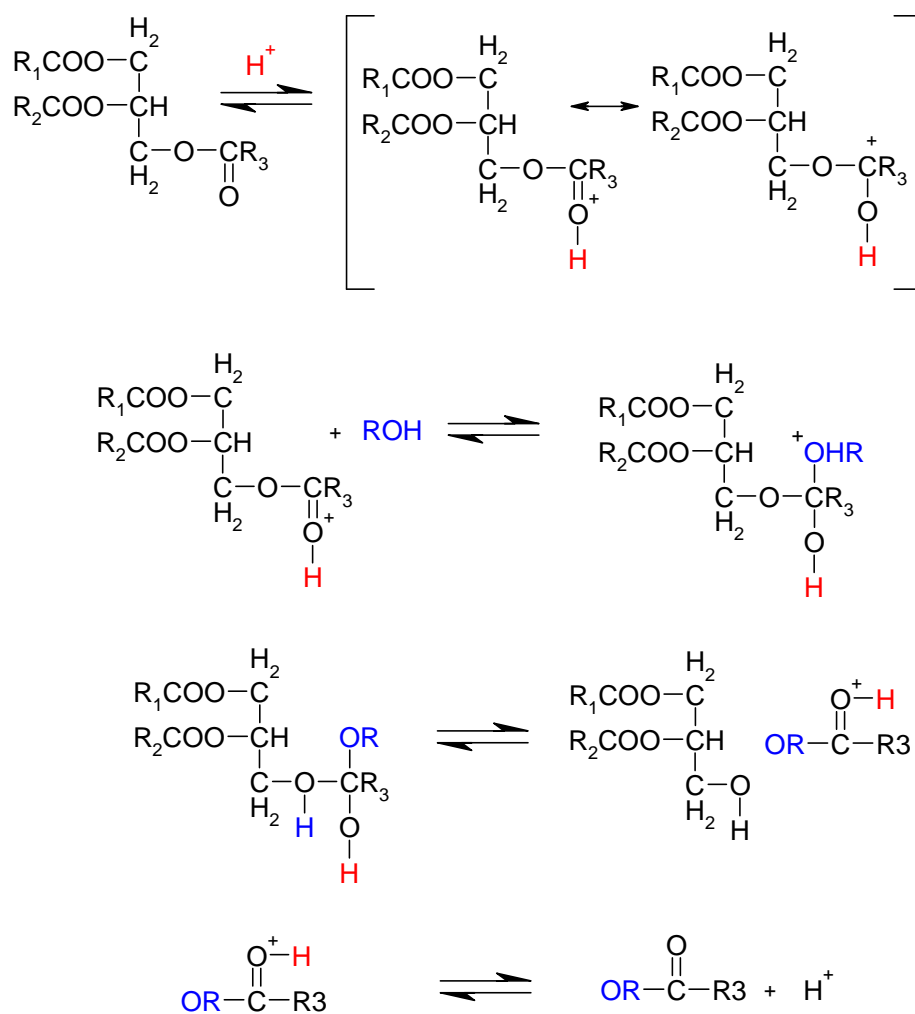


Figura 3. Mecanismo da transesterificação via catálise ácida (Streitwieses *et al*, 1992).

A seguir estão listados os principais fatores que interferem na reação de transesterificação:

- Concentração de ácidos graxos livres nos óleos, pois limita os tipos de catalisadores homogêneos. A quantidade de água nos reagentes deve ser baixa, pois podem ser formados sabões no processo, o que dificulta a separação do glicerol (Freedman et al, 1989; Feuge e Grose, 1949).
- O efeito da relação molar entre os reagentes está associado ao tipo de catalisador utilizado, por exemplo: a catálise ácida necessita de 30 moles de butanol para 1 mol de óleo de soja, enquanto na alcalina são requeridos 6 moles de álcool para 1 de óleo para atingir a mesma velocidade de reação (Freedman et al, 1989).
- Catalisadores: ácidos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), bases (KOH , $NaOH$) ou enzimas (lipases), sendo a catálise alcalina muito mais rápida do que a ácida.
- O efeito da temperatura varia em função do tipo de óleo e catalisador utilizados. A metanólise alcalina dos óleos de mamona, por exemplo, ocorre entre 20 e 35 ° C (Urioste, 2004).

Com relação aos catalisadores químicos, os mais usados são alquilatos metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), seguidos do metal sódio, liga sódio-potássio e os hidróxidos de sódio e potássio (Rozenal, 1992; Gioielli, 1998).

1.1 Óleos e gorduras

Os óleos vegetais e gorduras são substâncias hidrofóbicas que pertencem à classe química dos lipídios, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente na sua aparência física, pois podem se apresentar no estado líquido (óleos) ou semi-líquido, pastoso ou sólido (gorduras) (Regitano-d'Acre, 2006).

Óleos vegetais são, com raras exceções, predominantemente compostos por triacilglicerídeos, ou seja, triésteres de glicerina com ácidos graxos. Nos componentes glicerídeos, o elemento comum é o álcool, glicerina ou glicerol, que se combina com os ácidos graxos. O glicerol, ao contrário dos óleos e gorduras, é solúvel em água. Devido a essa propriedade, ele é arrastado para a fase polar ou aquosa, após a reação de transesterificação e separado do biodiesel na fase apolar (Regitano-d'Acre, 2006).

1.2 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos e também pela presença de insaturações, isto é, ligações duplas entre carbonos, em sua cadeia hidrofóbica (Saad *et al*, 2006). Os ácidos graxos são representados genericamente pela fórmula; R- COOH, onde R representa a cadeia carbônica. A tabela 1 apresenta os principais ácidos graxos conhecidos na natureza (Moreto *et al*, 2004).

A biossíntese dos ácidos graxos é a carboxilação da acetil-CoA, mediada por biotina, a malonil-CoA, o verdadeiro substrato da etapa de alongamento da cadeia carbonada. A biossíntese inicia com a complexação de um resíduo acetila e de um malonil a uma proteína especial. A segunda etapa consiste no acoplamento de um resíduo acetila e um malonil, com eliminação de CO₂ (Simões *et al*, 2004). Numa sequência de ciclos que se repetem 7 vezes (figura 4), a cadeia carbonada aumenta em dois carbonos por ciclo até a formação do ácido palmítico (C₁₆). Os ácidos graxos insaturados geralmente são produzidos posteriormente por desidrogenação dos saturados (Simões *et al*, 2004).

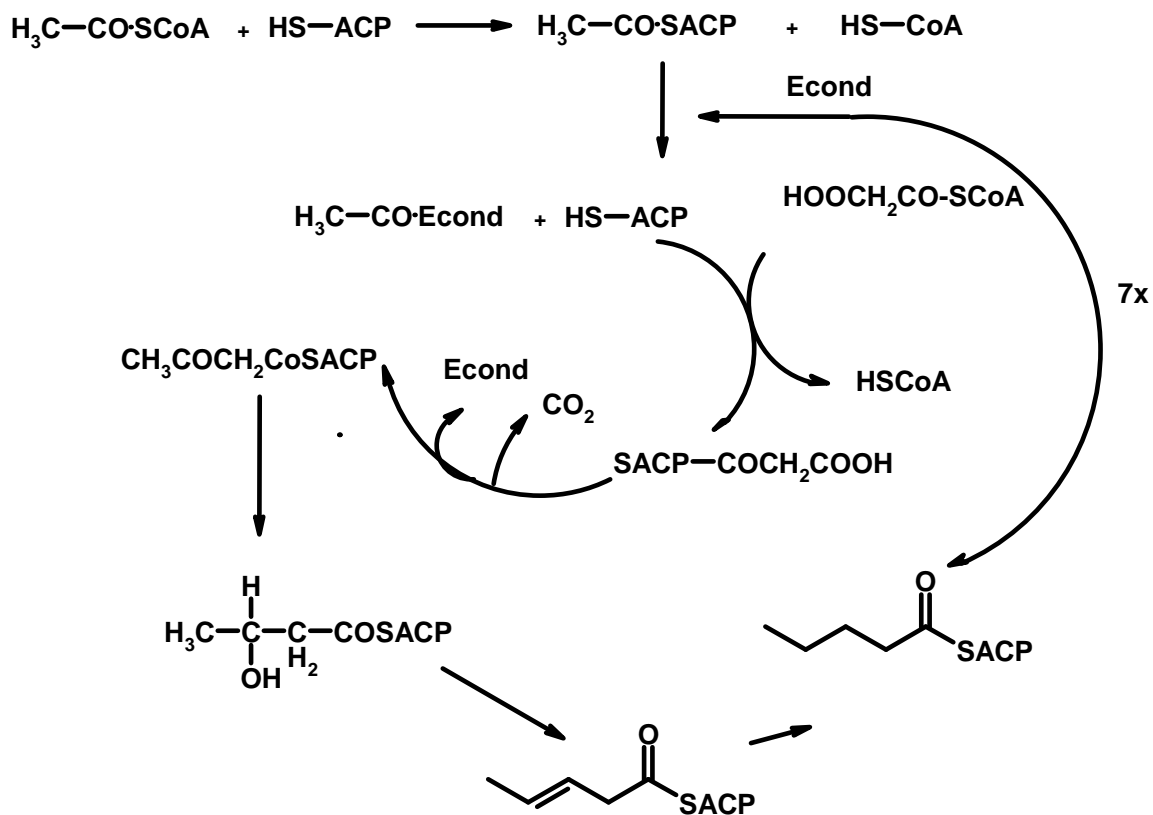


Figura 4. Biossíntese de ácidos graxos (Simões *et al*, 2004).

Tabela 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido graxo	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanóico	C 4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Capróico	Hexanóico	C 6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	Octanóico	C 8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	Decanóico	C 10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Otusílico	<i>cis</i> -4-decenóico	C 10:1 (4)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Capróleico	<i>cis</i> -9- decenóico	C 10:1 (9)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Láurico	Dodecanóico	C 12: 0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Lauroleico	<i>cis</i> -5- dodecenóico	C 12:1 (5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	<i>cis</i> -4- dodecenóico	C12:1 (4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14: 0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Miristóleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1 (9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16: 0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C16:1 (9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Estearico	Octadecanóico	C 18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Petroselínico	<i>cis</i> -6-octadecenóico	C 18:1 (6)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oléico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C 18:1 (9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eládico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C 18:1 (19)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vacênico	<i>cis</i> -11- octadecenóico	C 18:1 (11)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoléico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	C 18: 2 (9,12)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
α-Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- octadecatrienóico	C 18:3 (9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
γ-Linolênico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12 octadecatrienóico	C18:3 (6,9,12)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(9) (12OH)	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Araquídico	Eicosanoico	C 20: 0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Gadoleico	<i>cis</i> -9-eicosenóico	C20:1 (9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadóico	<i>cis</i> -11- eicosenóico	C20:1 (11)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicostetraenóico	C 20:4 (6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Behênico	Docosanóico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Cetoleico	<i>cis</i> -11-docosenóico	C 22:1(11)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erúcico	<i>cis</i> -13-docosenóico	C 22:1(13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Lignocérico	Tetracasanóico	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Nervônico	<i>cis</i> -15-tetracosenóico	C24:1 (15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Fonte: Saad *et al.* 2006

1.3. Ucuúbas

A família Miristicácea apresenta 18 gêneros e aproximadamente 400 espécies, sendo distribuída nas regiões tropicais e subtropicais do mundo: Ásia, Madagascar, África e América do Sul e Central. Cinco dos gêneros são endêmicos na América, totalizando cerca de 80 espécies: *Viola* (40), *Iryanthera* (23), *Compsonera* (12), *Osteophloeum* (1) e *Otoba* (7). *Viola surinamensis* (Figura 5) é a espécie com mais ampla distribuição geográfica, e concentra o maior número de espécies na bacia amazônica. O grande interesse deste gênero se dá por seu valor econômico, principalmente no aproveitamento da madeira de várias espécies como a *Viola oleifera* (Schott) A. C. S, *Viola sebifera* (Aublet), *Viola bicuhyba* (Schott ex. Sprenger) Warb e *Viola subsessilis* (Benth) e a *Viola Surunamensis* (Roll.). A última é a terceira espécie mais exportada para o mercado internacional de madeiras tropicais (Angelo *et al*, 2001).

Viola surinamensis (Rol) Warb pertence à família Miristicaceae e é conhecida popularmente como ucuúba, ucuúba-branca, ucuúba-de-igapó, urucurana, noz-moscada, ucuúba-verdadeira, saragueta, bicuíba, árvores-de-sebo, sendo encontrada em quase toda Amazônia. Por ser uma planta higrófila, cresce principalmente em lugares pantanosos e férteis, ilha baixa, margem de rios e igarapés. Seus frutos florescem principalmente entre os meses de agosto e outubro, frutificando entre os meses de dezembro e fevereiro. Ucuúbas apresentam ampla distribuição, tanto na mata primária como na mata secundária. A disseminação das suas sementes pode ocorrer através do transporte pelos fluxos de água ou dispersão por aves, como os tucanos que se alimentam do arilo. Isto garante sua regeneração natural em capoeira e matas secundárias (Ribeiro *et al*, 1999).

Segundo Rodrigues, a ucuúba é descrita como árvore contendo 25 m de altura; tronco de até 80 cm de diâmetro. Seus ramos são nitidamente verticiliados, muitas vezes flexuosos, castanho-tomentelos (tricomos dentrícos ramificados desde a base até 1 mm de comprimento), passando depois a glabrescente.

A principal característica da madeira obtida da ucuúba é a baixa densidade, situando em torno de $0,5 \text{ g/cm}^3$. Seu cerne varia do bege claro ao castanho escuro, sem gosto e sem cheiro distinto (Oliveira *et al*, 1972), utilizado em larga escala na fabricação de compensados, na estrutura interna de móveis, na construção naval, esteios, miolo de portas, rodapés, tábuas, canoas, molduras, fabricação de papel, embalagens, artigos de esportes, brinquedos, lápis, palitos, bobinas e carretéis, entre outros utensílios. Apresenta, ainda, elevado valor nas confeitarias com a obtenção da trilaurina, um triacilglicerídeo de especial poder nutritivo.

A gordura extraída da semente de ucuúba é de aparência escura, sendo usada na fabricação de velas: a chama produzida é bastante luminosa e a fumação é de cheiro agradável (Rodrigues, 1980).

Estudos anteriores realizados com folhas de espécimens adultos, sementes e folhas de plântulas de ucuúba coletadas em diversos locais descrevem ocorrência de lignanas, neolignanas, γ -lactonas, policetídeos e flavonóides. Esses resultados mostram que a constituição química das sementes apresenta uma diferença significativa no tipo de esqueleto de lignóides acumulados dependendo do local de coleta. Investigações com as folhas da planta em desenvolvimento mostraram um acúmulo de lignóides em indivíduos adultos contra o acúmulo de γ -lactonas nos estágios iniciais de desenvolvimento (Lopes, 1997).

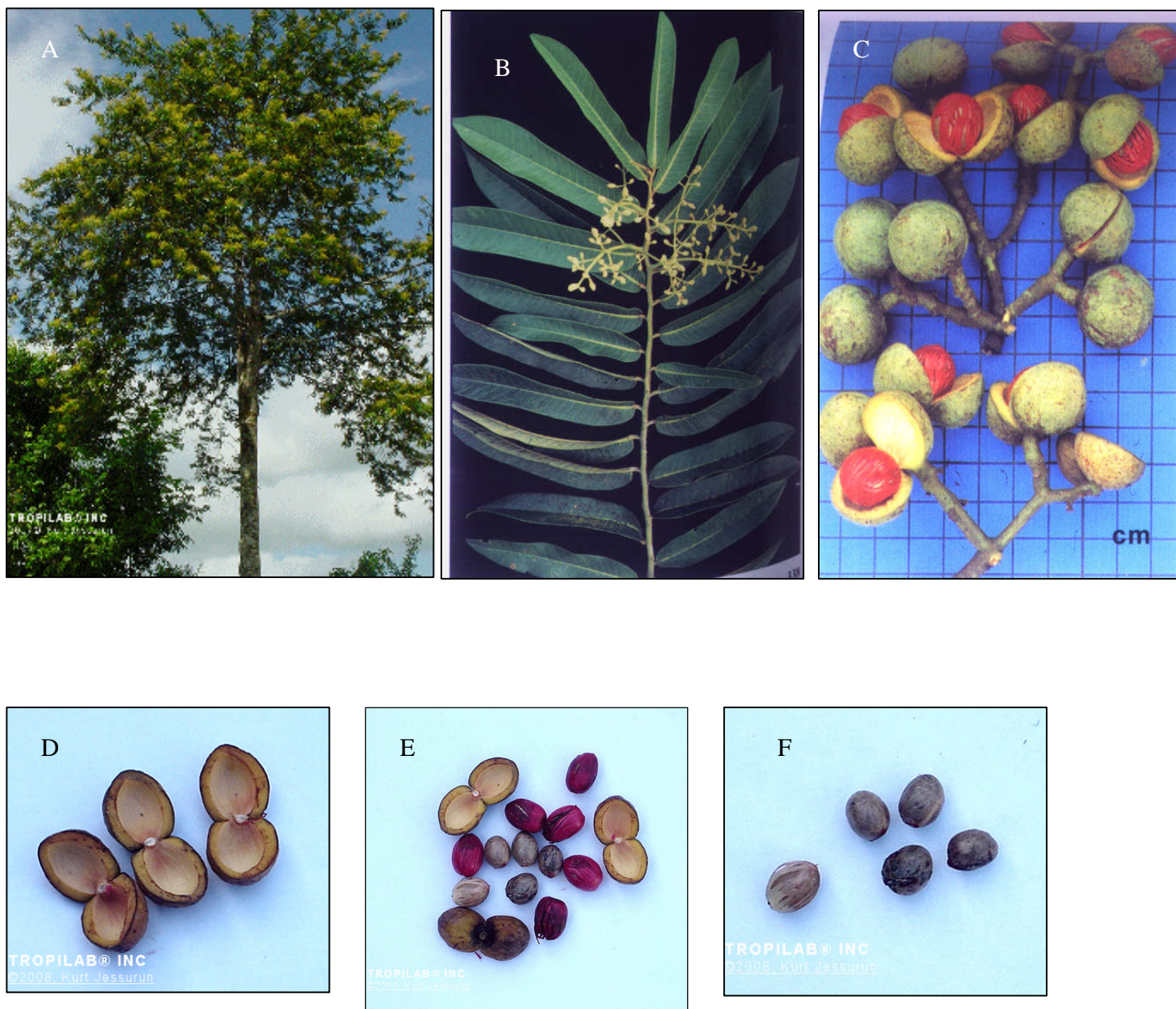


Figura 5. *Virola surinamensis*: A, planta adulta; B, Ramos florifero; C , frutos abertos; D, arilo; E, frutos, arilos e sementes com tegumentos; F, sementes secas com tegumentos (Lorenzi. H.1992)

1.4 Processo de transmissão de energia na região Amazônica

A região Amazônica, apesar de compreender mais de cinquenta por cento do território brasileiro, possui problemas quase sempre dissociados da realidade do centro-sul brasileiro. Um exemplo disso é a própria inserção do biodiesel na matriz energética do estado do Amazonas, que na sua implantação está voltada fortemente para a geração de energia elétrica em comunidades isoladas (Castro, 2005), ao contrário da proposta para as demais regiões. No Amazonas, das mais de quatro mil comunidades, apenas trinta e duas são abastecidas de energia elétrica, posto que no modelo de abastecimento de energia adotado, apenas as sedes municipais são favorecidas com linhas de transmissão de energia, as demais comunidades no entorno utilizam geração térmica usando óleo diesel; uma vez que a extensão das linhas de transmissão de energia elétrica na maioria dos casos é logístico e economicamente inviável, devido à grandes distâncias (Castro, 2005). Isto tem resultado, até o momento, na inviabilização de qualquer tentativa de desenvolvimento no interior do estado, impondo a essas populações severas limitações à sua sustentabilidade econômica e ao seu desenvolvimento social. A disponibilidade de energia elétrica é hoje condição prévia para implementação de qualquer melhoria nas áreas de educação, saneamento e saúde; ou seja, é pré-requisito para um melhor Índice de Desenvolvimento Humano (IDH), que é o índice criado pela Organização das Nações Unidas (Castro, 2005).

No contexto Amazônico, os investimentos em alternativas energéticas, a partir de recursos naturais renováveis locais que sejam viáveis e sustentáveis em termos técnicos, econômicos, ambientais e sócias, são os modelos mais recomendados para disponibilizar energia elétrica nas comunidades isoladas do interior do Amazonas (Castro, 2005). Entre as várias alternativas energéticas hoje estudadas e disponíveis para utilização, em curto prazo no interior do estado do Amazonas está a geração de energia a partir da produção de biodiesel, utilizando biomassa como matéria-prima (óleos fornecidos por espécies oleaginosas amazônicas). Constitui-se numa alternativa técnica, econômica e socialmente sustentável, especialmente quando os óleos são obtidos de partes renováveis das oleaginosas nativas com ocorrências em extensos adensamentos florestais naturais. (Castro, 2005).

A Amazônia possui uma ampla variedade de espécies oleaginosas, e na sua maior parte, ocorrem em lagos e adensamentos florestais, facilitando sua exploração, como é o caso do murumuru (*Astrocaryum murumuru*), tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), babaçu (*Orbignya phalerata*), urucuri (*Attalea phalerata*) e ucuúba (*Viola surinamensis*). Na comunidade do Roque, localizada na reserva Extrativista do Médio Juruá (AM), sementes dessas espécies vêm sendo utilizadas na produção de óleos vegetais para produção de biodiesel para fins energéticos (Castro, 2005).

1.5 Biossíntese de lignóides

Os lignóides são metabólitos dímeros ou oligoméricos de fenilpropanóides C₆-C₃, provenientes da via do chiquimato. Os fenilpropanóides são formados, através da reação de desaminação dos aminoácidos fenilalanina ou tirosina, catalisadas pelas enzimas fenilalaninamoliase (PAL) e tirosinamonoliase (TAL), respectivamente. A ação da enzima PAL promove a formação do ácido cinâmico, já a ação do TAL, a formação do ácido p-cumárico, sendo que a enzima TAL é restrita a gramínias. As reações de hidroxilação, metilação e redução dos ácidos cinâmico e p-cumárico dão origem a um grande número de lignóides monoméricos (Lewis *et al.*, 1995).

A polimerização das unidades C₆-C₃ leva à formação de lignina, um conjunto de macromoléculas responsáveis pela função de sustentação em espécies arbóreas (Gottlieb. *et al.*, 1989). As reações de dimerização de C₆-C₃ levam a formação de lignanas e neolignanas, sendo essa biossíntese restrita a plantas vasculares (Lewis *et al.* 1995). De acordo com as Gottlieb, somente os dímeros de C₆-C₃ que possuem uma ligação entre os carbonos C8,C8', devem ser classificados como lignanas. Os outros dímeros, ligados através de outro carbono, devem ser classificados como neolignanas (Gottlieb *et al.*, 1989).

A biogênese de lignanas e neolignanas envolve a formação de dímeros, a partir do acoplamento oxidativo radicalar, iniciadas por peroxidases ou lacases, seguidas de outras reações que levam à formação de grandes números de substâncias (Lisboa, 1990).

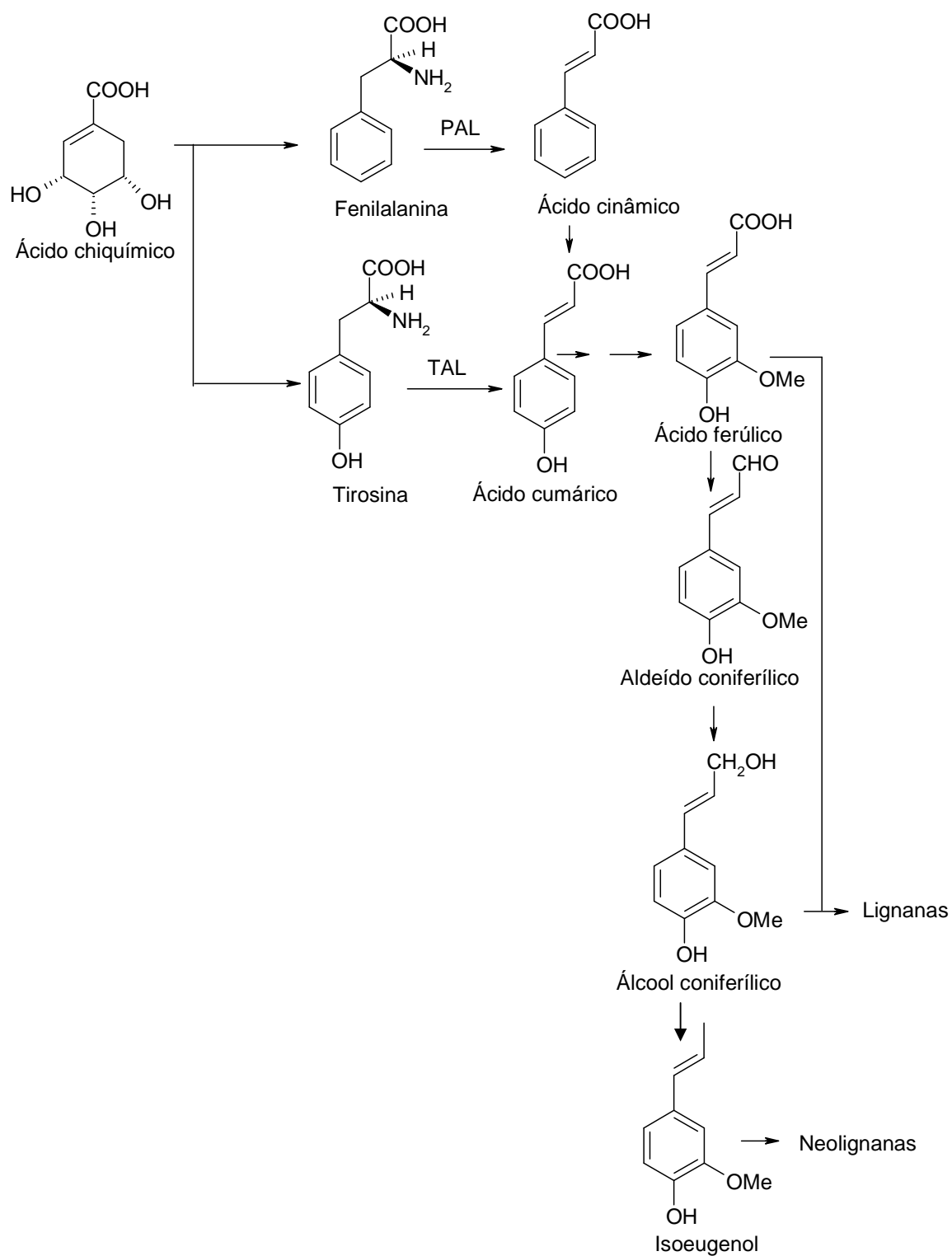
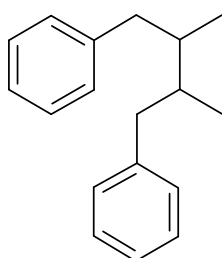
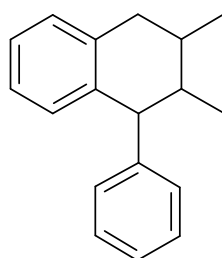


Figura 6. Via de formação de lignóides. (Proposta de Gottlieb em 1989).

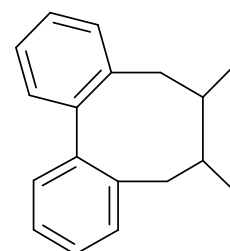
Os principais esqueletos lignóides são: diarilbutanos (8,8'), diaributanolídeo (8,8',9,0,9') quando apresenta um grupo lactona, ariltetralina (8,8',6,7'), ariltetralina (8,8',9,0,9',6,7), dibenzoicociclooctano (2,2',8,8'), dibenzociclooctano (2,2',8,8',9,0,9'), tetrahydrofurano (7,0,7',8,8'), furofurano (7,0,7',8,8', 9,0,9' e 7,0,9',8,8',9,0,7'), benzofurano (7,0,2',8,1'e 7,0,4',8,3'), futoenona (8,1',7,9',6,0,8'), dihidrodieugenol (3,3'), diarilciclobutano (7,7',8,8'), ariloxiarilpropano (8,0,4'), benzodioxano (7,0,3',8,0,4') e biciclooctano (8,1',7,5') (Freudenbeg e Weinges, 1961). A figura 7 apresenta alguns esqueletos de lignanas e neolignanas.



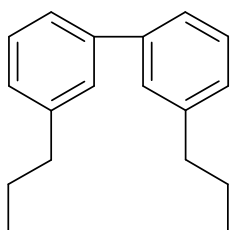
(8,8')



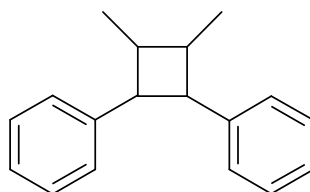
(8,8',6,7')



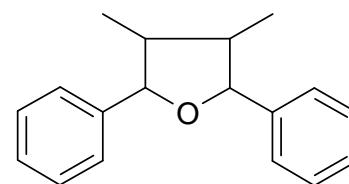
(2,2',8,8')



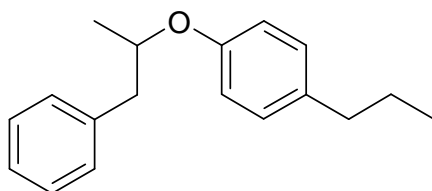
(3,3')



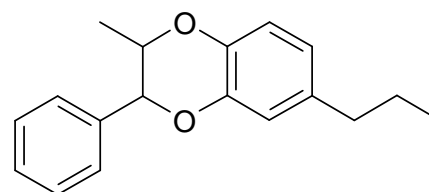
(7,7',8,8')



(7,0,7',8,8')



(8,0,4')



(7,0,3',8,0,4')

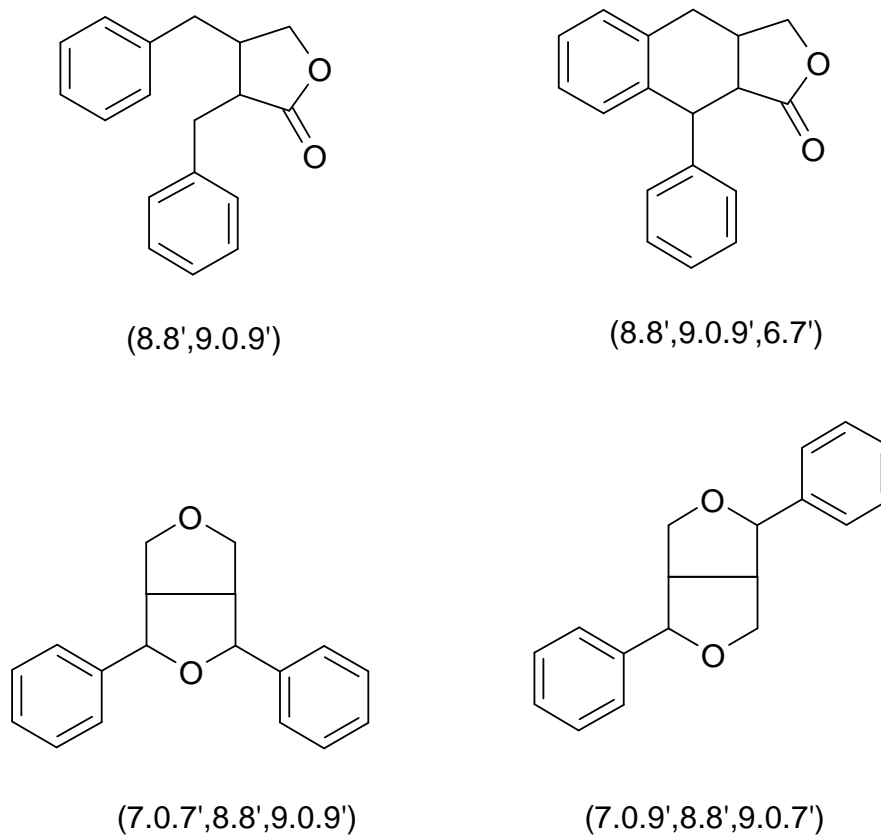


Figura 7. Exemplos de esqueletos de lignanas e neolignanas.

Foram isoladas mais de 1.000 substâncias dessa classe, com uma ampla variedade de tipos de estruturas. Esses lignóides ocorrem em várias famílias de plantas, incluídas as Myristicaceae e as Lauraceae (Ayres e Loike, 1990). Somente de espécies Amazônicas conhecidas por ucuúba foram isoladas e identificadas como as seguintes estruturas que estão representadas na figura 8 (Lopes, 1997)

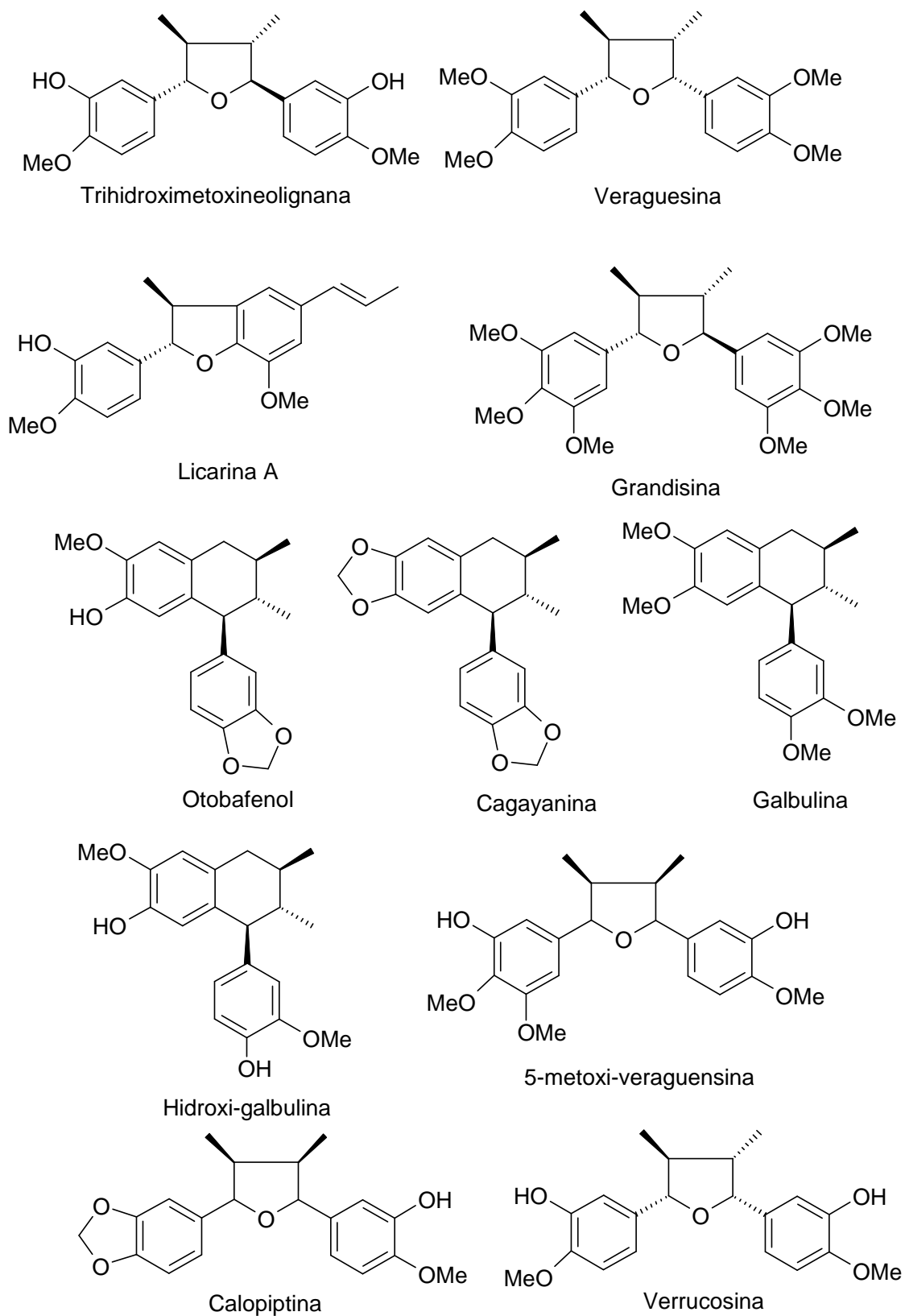
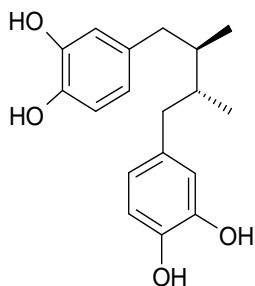


Figura 8. Neolignanas aisladas de ucuúba (*Viola surinamensis*).

A propriedade biológica dos lignóides é relevante. Cada vez mais, novos bioensaios são otimizados no sentido de obter a comprovação científica da eficácia de um grupo de compostos ou de um composto sobre uma determinada enfermidade (Teixeira, 2006).

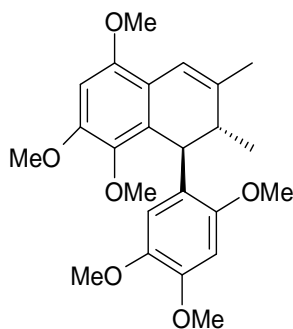
O uso etnofarmacológico atribuído aos lignóides indica ação contra reumatismo, doença de pele, asma, dores estomacais e erisipela. São utilizados também em vários rituais indígenas, como alucinógenos e ainda como veneno na flechas (Schults, 1973).

As investigações concernentes às atividades farmacológicas dos lignóides se concentraram de início no ácido nor-di-hidroguaiarético (NDGA), utilizado amplamente como antioxidante de produtos alimentícios. Como atividades farmacológicas em investigações, destaca-se a propriedade antiinflamatória da magnoshinina, antifúngica da otobaina, anti-hepatóxica e regeneradora do parênquima hepática de varias esquizanterinas.



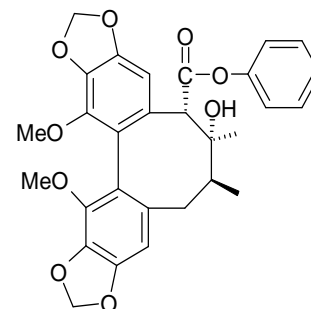
ácido-nordi-hidroguaiarético

Larrea cuneifolia Cav
(antitumoral, antifúngica
antioxidante)



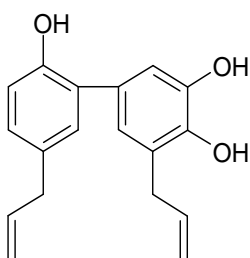
magnoshinina

Magnólia salicifolia
(antiinflamatória)



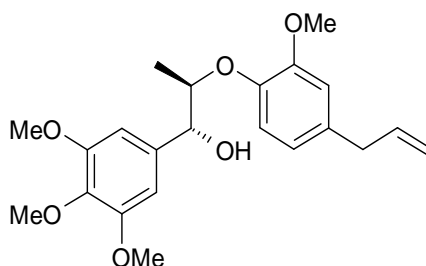
esquizanterina D

Schizandra chinensis C.
(anti-hepatotóxica)



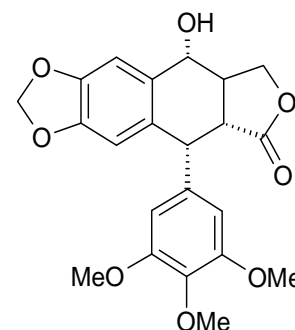
honoquinol

Magnólia officinale
(relaxante muscular)



surinamensina

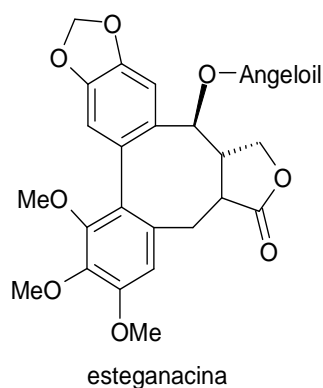
Virola surinamensis
(cercaricida)



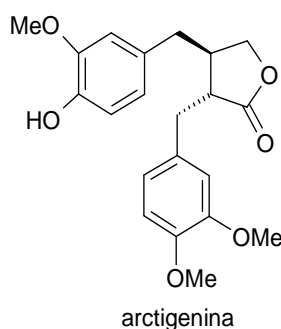
podofilotoxina

Podophyllum hexandrum
(antineoplásica)

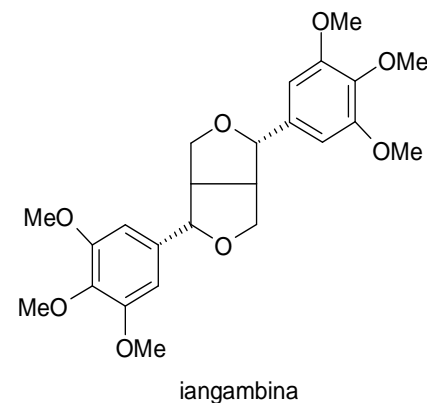
A surinamensina, obtida de *Virola surinamensis* Warb (ucuúba), é uma das poucas neolignanais isoladas de plantas brasileiras avaliada farmacologicamente, sendo comprovada a inibição da penetração de cercarias de *Schistosoma mansoni* no hospedeiro (Barata et al, 1978). Esses lignóides são apresentados na figura 9 com as suas respectivas atividades biológicas.



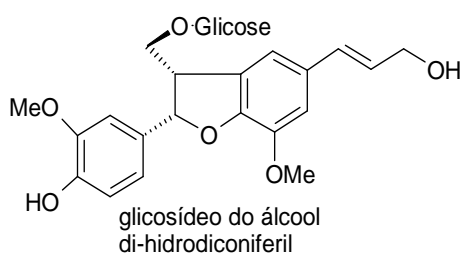
Steganotaenia araliaceae
(antileucêmica)



Ipomoea carica Sweet
(anti-HIV)



Ocotea dukei Sleum.
(anticonvulsivante,
antiespasmódica, anti PAF,
antialérgica)



Plagiorhegma dubium
(antiinflamatória)

Figura 9. Atividades biológicas de alguns lignóides (Simões et al, 2002).

2. OBJETIVO

2.1 Geral

Avaliar a composição química da gordura de ucuúba e o seu aproveitamento na produção de biodiesel etílico e caracterizar moléculas presentes no material insaponificável.

2.2 Específicos

Avaliação qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos que compõem a gordura extraída da espécie.

Caracterização físico-química dos óleos obtidos

Transesterificação dos óleos por diferentes tipos de catálise: ácidos e básicos homogêneo (HCl, NaOH, KOH e etóxido de sódio) e heterogêneo (FeCl₃ e Fe₃(SO₄)₂).

Verificar a influência do tempo, tipo de catalisador, concentração e relação molar óleo/álcool na obtenção de biodiesel.

Identificação de substâncias do material insaponificável dos óleos através de espectroscopias de RMN ¹H e ¹³C.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Soluções e padronizações de soluções

3.1.1 Solução padronizada de HCl 0,1 N

Foram diluídos 8,5 mL de HCl (37 % PA) em 500 mL de água destilada, em balão volumétrico completando seu volume até 1 L e homogeneizado em um balão volumétrico. Foi padronizada essa solução por titulação. 20 mL de solução padrão primário de carbonato de sódio 0,1000 N e 1 gota de solução de alaranjado de metila. Em seguida, titulou-se gotejando solução de HCl. Este procedimento foi realizado em triplicata, e o valor padronizado obtido pela média dos valores.

3.1.2 Solução padronizada de NaOH 0,1 N:

Pesaram-se 4 g de NaOH e foram solubilizados com água destilada. Em seguida, foi transferida a solução para um balão volumétrico de 1 L e completou-se com água destilada. Padronizou-se essa solução por titulação, com 20 mL de solução de NaOH e 1 gota de fenolftaleína. Foi titulado com HCl 0,1000 N padronizado. O procedimento foi realizado em triplicata, e o valor padronizado obtido pela média dos valores.

3.1.3 Solução padronizada de Na₂CO₃ 0,5 N e 0,1 N

O carbonato de sódio foi seco previamente em mufla por 24 horas, em seguida foi dissolvido em água destilada e transferiu-se a solução para um balão volumétrico completando até 1 L.

3.1.4 Solução padronizada de HCl 0,5 N

Foram diluídos 42,5 mL de HCl (37 % PA) concentrado em 500 mL de água destilada, completou-se até 1 L e homogenizou-se. Foi transferida a solução para um frasco rotulado. Logo após, essa solução foi padronizada transferindo-se, 20 mL de solução de padrão primário de carbonato de sódio 0,5 N e 1 gota de solução de alaranjado de metila. Em seguida, foi titulado gotejando a solução de HCl. O valor da concentração padronizada foi obtido a partir de triplicata. e o valor padronizado obtido pela media dos valores.

3.1.5 Solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,05 N e 0,1 N

para solução de 0,5 N foram pesados 12,4 g e para solução de 0,1 N 24,8 g de tiosulfato de sódio que foram dissolvidos em 500 mL de água destilada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico e adicionou-se água destilada até 1 L e

homogenizou-se. Esta solução foi padronizada pesando entre 0,16 e 0,22 g de K_2CrO_7 em 25 mL de água destilada, 5 mL de HCl (37 % PA) e 20 mL de KI saturado. Após a agitação, esperou-se por 5 minutos. Logo após, adicionou-se 100 mL de água destilada e titulou-se com tiosulfato de sódio até a cor amarela desaparecer. Em seguida, adicionou-se entre 1-2 mL de amido 1% e continuou-se titulando-se tiosulfato de sódio até a cor azul desaparecer.

3.1.6 Solução de Amido 1 %

Pesou-se 1 g de amido e em seguida, adicionaram-se 99 mL de água destilada fervendo. Solubilizou-se a solução e logo após, deixou-se a solução numa chapa aquecedora por 30 minutos até a fervura. Logo após, resfriou-se e filtrou-se usando algodão.

3.1.7 Solução de Wijs

Pesaram-se 16,5 g de monocloreto de iodo (ICl), e em seguida foram adicionados 500 mL de ácido acético glacial. Logo após, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1L e completou-se o volume com ácido acético glacial.

3.1.8 Solução padronizada de KOH metanólico 0,5 N

Pesaram-se 33 g de KOH e solubilizou-se com metanol. Em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico de 1L e completou-se o volume com metanol. Aguardaram-se 24 h e filtrou-se em funil de Büchner. Logo após padronizou-se esta solução, mantendo-se a solução abaixo de 15 °C para evitar a hidrólise, gotejando-se a solução de HCl 0,5 N usando fenolftaleína como indicador até a cor vermelha da solução desaparecer. Realizou-se esta padronização em triplicata.

3.2 Caracterização físico-química dos óleos

A gordura obtida foi caracterizada física e quimicamente, através da obtenção dos índices de acidez, de saponificação, de peróxido e porcentagem de ácidos graxos, utilizando as metodologias descritas oficiais pela AOAC e por Moretto e Fett (1989).

3.2.1 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra (Moretto e Fett, 1989). Este índice revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, uma vez que,

com o tempo, pode ocorrer o fenômeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres. Realizou-se o procedimento em triplicata. Para o cálculo, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \cdot F \cdot 5,61}{P} \text{ (equação 1)}$$

Onde, V = nº mL da solução de KOH gasto na titulação;

F = fator da solução de KOH;

P = nº de gramas da amostra.

3.2.2 Porcentagem de ácidos graxos livres

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa em relação ao ácido oléico, comum em óleos brutos e refinados (Moretto e Fett, 1989). Foi pesado aproximadamente 2 g da amostra a ser analisada em um erlenmeyer e adicionaram-se 50 mL de álcool etílico 95 %, e adicionou-se 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína como indicador. Aqueceu-se sobre placa térmica até a ebulição e titulou-se, ainda quente, com solução aquosa de NaOH 0,1 N padronizado até obter a coloração rósea persistente por 15 segundos. Para o cálculo dessa determinação, usou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Ácidos graxos livres \%} = \frac{V \cdot N \cdot 28,2}{P} \text{ (equação 2)}$$

Onde, V = mL da solução titulante usada;

N = Normalidade da solução titulante;

P = peso da amostra em gramas.

3.2.3 Determinação do índice de saponificação

É definido com sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar 1 g de óleo ou gordura (Moretto e Fett, 1989). Pesaram-se, em um balão de fundo chato, 2 g da amostra e adicionaram-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, adaptou-se um sistema de refluxo a este balão e aqueceu-se à ebulição branda durante 30 minutos. Em seguida, esperou-se esfriar e adicionaram-se 2 gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com HCl 0,5 N padronizado até que desaparecesse a coloração rósea. Fez-se então, a prova em branco,

colocando todos os reativos com exceção da amostra. Realizou-se este procedimento em triplicata. Para o cálculo deste índice, usou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de saponificação de Koststorfer} = \frac{V \cdot F \cdot 28}{P} \quad (\text{equação 3})$$

Onde, V = diferença de mL de HCl gasto nas titulações;

F = Fator do HCl;

P = n° de gramas da amostra;

28 = equivalente grama de KOH.

3.2.4 Determinação do índice de peróxidos

É definido com sendo a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 g de gordura. O método quantifica as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são consideradas como sendo, peróxidos ou produtos similares provenientes da auto-oxidação de gorduras. É um indicador do grau de oxidação de um óleo ou gordura, ocasionado por degradação, e conseqüentemente pode estar relacionado com o grau de insaturação do óleo ou gordura (Moretto e Fett, 1989).

Pesaram-se 5,00 g de amostra num erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada. Adicionaram-se 30 mL de uma mistura de ácido acético e clorofórmio (3/2) e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionaram-se exatamente 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e aguardou-se por um minuto com agitação ocasional. Em seguida, adicionaram-se 30 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, até atingir uma coloração levemente alaranjada. Adicionaram-se 0,5 mL de solução aquosa de amido 1 % e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul da solução. Conduziu-se, paralelamente, um ensaio em branco. Realizou-se esse procedimento em triplicata. Para o cálculo deste índice, usou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) N \cdot 1000}{P} \quad (\text{equação 4})$$

Onde, A = volume em mL da solução titulante para a amostra;

B = volume em mL da solução titulante para o teste em branco.

3.2.5 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura. É determinado pela quantidade de halogênio absorvido e é expresso como peso de iodo absorvido por 100 g de amostra. Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice de iodo e este valor também está relacionado com o método empregado na sua determinação (Moretto e Fett, 1989).

Pesaram-se 0,25 g de óleo ou gordura a ser analisada e colocou-se num erlenmeyer contendo 10 mL de CCl_4 . Adicionou-se 25 mL da solução de Wijs. Agitou-se, por rotação, cuidadosamente. Deixou-se em repouso por 30 minutos, ao abrigo de luz e à temperatura por volta de 25 °C. Adicionou-se então, 10 mL da solução de KI a 15% e 100 mL de água recentemente fervida. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até uma coloração amarela. Adicionou-se então 1 a 2 mL da solução de amido 0,5 % e continuou-se a titulação até que a cor azul desaparecesse. Em seguida, realizou-se um teste em branco sem amostra.

$$\text{Cálculo do índice de iodo: } \frac{(B - A) F 1,27}{P} \quad (\text{equação 5})$$

Onde, B = mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto no teste em branco;

A = mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto no teste com amostra;

F = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1N;

P = gramas da amostra.

3.2.6 Determinação do material insaponificável

Nesse método é determinado o material que depois da saponificação do óleo e gordura, é extraído por solvente específico o método, permanecendo não volátil em torno de 80 °C (Moretto e Fett, 1989).

Para esse método foram pesados de 2 a 2,5 g da amostra (óleo ou gordura) em erlenmeyer de 250 mL e adicionado 25 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio a 0,5 N (KOH 0,5N). O sistema foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido, mantendo-se em ebulição por uma hora. Depois do resfriamento, o conteúdo foi transferido do frasco a um funil de separação de 250 mL, lavado com 50 mL de água destilada para a remoção de base em excesso, seguida de lavagem com 50 mL éter etílico, deixou-se o funil em repouso até a formação de fase. A fase aquosa foi transferida para um segundo funil e extraiu-se, duas vezes com 50 mL de éter etílico, cada vez, procedendo de maneira já descrita. As três fases etéreas foram reunidas no

segundo funil, foi lavada a fase etérea com água destilada por duas vezes (20 mL de água) e depois sucessivamente com 20 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 N e 20 mL de água destilada. Repetiu esse último tratamento por três vezes e continuou-se a lavagem com água destilada até a fase etérea não apresentar alcalinidade no teste com fenolftaleína.

A solução etérea foi transferida para um frasco pesado, evaporado o solvente até pequeno volume, adicionado 2 a 3 mL de acetona e seco até peso constante em estufa na temperatura não excedente a 80 ° C.

O cálculo do material insaponificável foi realizado por gravimetria de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Cálculo} = \frac{\text{Peso do resíduo seco} \times 100}{\text{Peso da amostra}} \text{ (equação 6) material insaponificável (\%)}$$

3.3 Determinação da cadeia de ácidos graxos

A qualidade do biodiesel produzido está relacionada com o tamanho da cadeia dos ésteres obtidos, que por sua vez é função da chamada composição de ácidos graxos dos triacilglicerídeos que compõem os óleos utilizados. A análise da cadeia de ácidos graxos foi realizada através da prévia transesterificação dos óleos, utilizando os métodos descritos pela AOAC, nos respectivos ésteres metílicos e por cromatografia gasosa de alta resolução CG (Moretto e Fett, 1989).

A preparação das amostras foi realizada pesando-se aproximadamente 50 mg de amostra e adicionaram-se 2 mL de KOH metanólico 0,5 N num tubo de ensaio com tampa e deixou-se no banho-maria em temperatura de 58° C por 5 a 10 minutos até a gordura dissolver. Adicionaram-se 2,5 mL de BF₃ metanólico e colocou-se novamente em banho-maria por 2 minutos. Em seguida, adicionaram-se 2 mL de hexano e agitou-se por 1 minuto. Logo após, adicionou-se 7,5 mL de NaCl saturado, agitou-se rigorosamente por 15 segundos e adicionou-se mais 2 mL de NaCl saturado. Removeu-se 1 mL da fração hexânica e filtrou-se por uma pequena coluna contendo Na₂SO₄ anidro, recolheu-se em um frasco em atmosfera de nitrogênio. A amostra foi então analisada por CG.

Análise percentual de ésteres metílicos das amostras de óleos e gorduras, utilizou-se um cromatógrafo gasoso da marca Agilent, modelo HP 6890 Plus, equipado com Chemstation, configurado com duas colunas cromatográficas, em paralelo, uma

polar (HP INNOWAX de 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno, espessura do filme de 0,25 mm) e outra apolar (HP-5 de 30 m de comprimento, 0,320 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 mm). A análise foi realizada nas seguintes condições:

- . Injetor no modo split (20:1) e temperatura de 250 °C;
- . Detectores de ionização de chama (FID) programados a 260 °C;
- . Gás de arraste hidrogênio a 11,72 psi;
- . Temperatura do forno: 120 °C, subindo 3 °C/min até 220 °C e mantendo-se nessa temperatura por 6 min, com um tempo de análise de 40 min;
- . Volume de injeção de 1,0 µL;

3.4 Obtenção da gordura de ucuúba

A gordura de ucuúba foi cedida pela Comunidade do Roque localizada na reserva extrativista do Juruá, próximo a cidade de Carauari (AM). Foi obtida por extração por prensagem mecânica a partir da amêndoa de ucuúba contendo tegumento ou arilo (figura 5F).

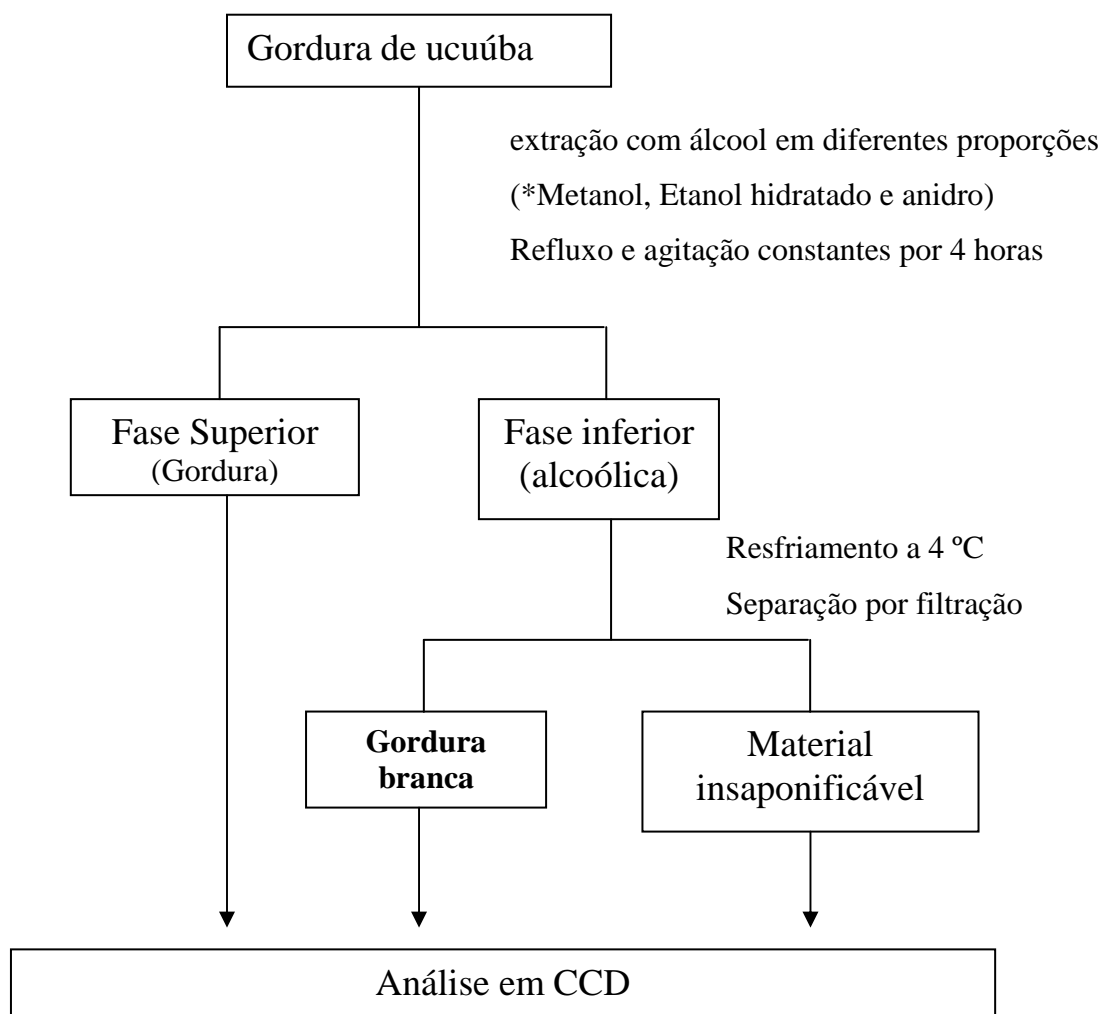
3.5 Triagem da gordura de ucuúba

A gordura de ucuúba fornecida pela comunidade apresentava uma coloração amarelada heterogênea, com algumas manchas escuras, isso se deve pelo alto índice de material insaponificável presente na gordura fornecida pela comunidade. Foi realizada nessa gordura uma triagem para remoção desse material insaponificável. O processo de remoção do material insaponificável foi manual, obtendo dessa forma três tipos de gorduras: a gordura bruta com material insaponificável essa gordura não sofreu remoção do material, a gordura clara sem material insaponificável e a gordura escura com bastante material insaponificável. Os três tipos de gorduras foram submetidos testes físico-químicos e análises em CG.

3.6 Extração de material insaponificável da gordura de ucuúba

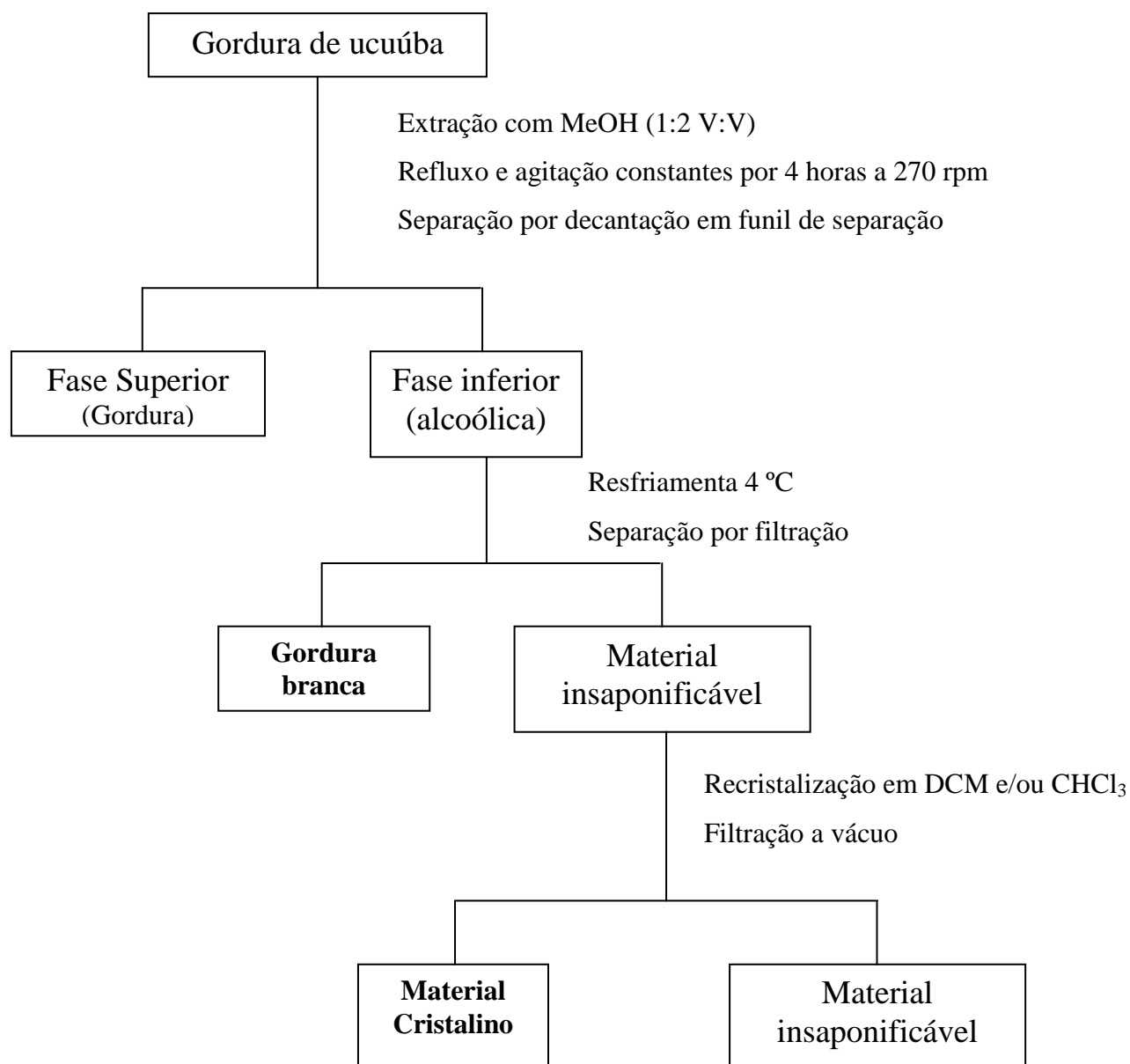
Foram pesados cerca de 190 g de gordura de ucuúba em frasco mariote de 1 L e adicionado álcool com diferentes proporções de volume de 1: 1 e 1: 2 (v/v) sob aquecimento, em um sistema de refluxo por 2 horas, sob agitação constante a 270 rpm. Em seguida, a gordura foi separada da fase alcoólica. Foram testados três diferentes álcoois: metanol, etanol hidratado e anidro. Foi observado que a fase alcoólica

apresentava turbidez e deixou-se resfriar a fase alcoólica a 4 °C, então foi filtrada obtendo dessa forma a gordura branca e o material insaponificável (esquema 1)



Esquema 1. Avaliação da extração do material insaponificável

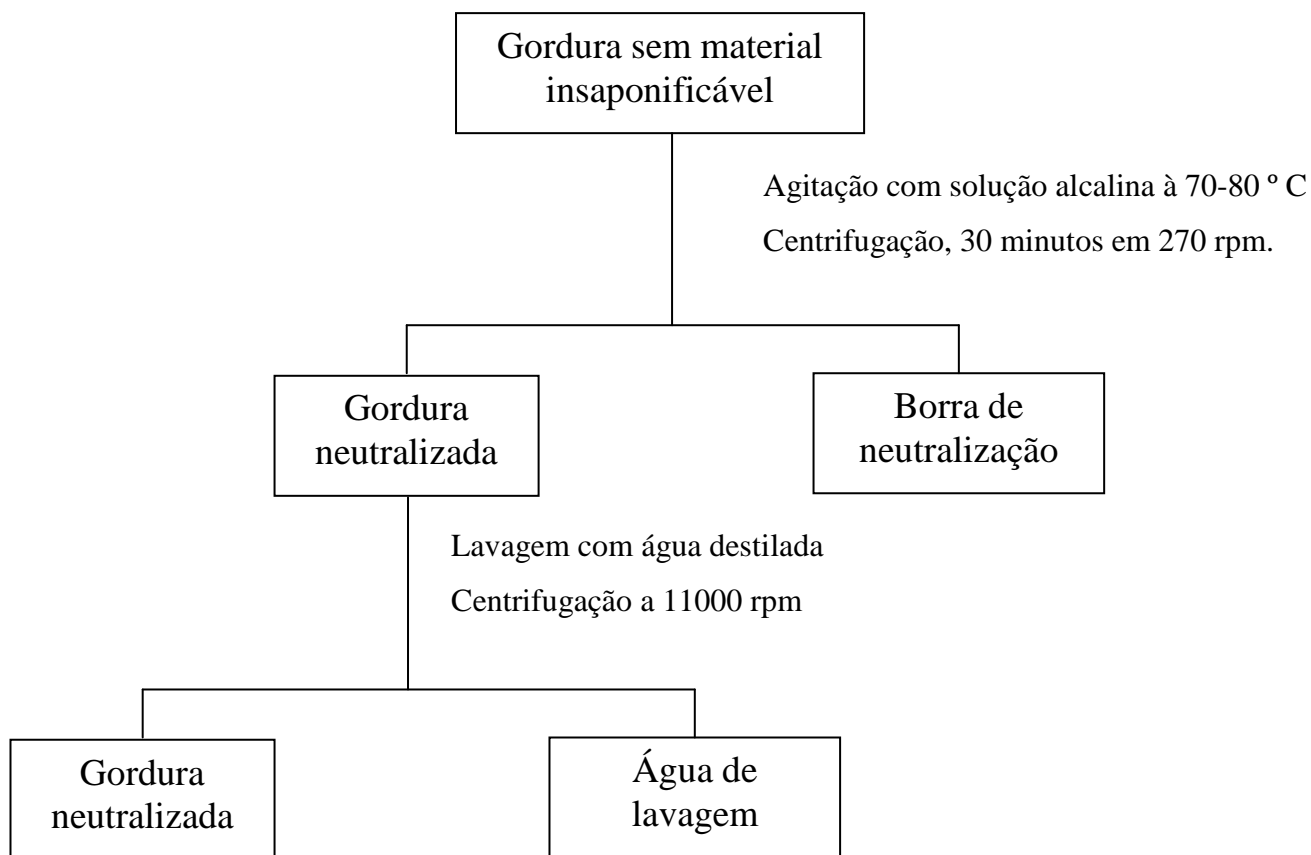
Após análise dos resultados obtidos, verificou-se a melhor extração obtida com metanol na proporção de 1:2 (V:V) em relação à gordura (Esquema 2), devido aproximação desse resultados como resultado do Material insaponificável da literatura Moreto e Feet 1989. Então essa extração foi repetida em maior escala, utilizando 2,5 e 5 Kg. No processo de evaporação do solvente do material insaponificável (fase alcoólica), ocorreu a precipitação de um material cristalino que foi filtrado e recristalizado em clorofórmio e/ou DCM. Os cristais obtidos tinham aparência de cor branca. A caracterização foi realizada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.



Esquema 2. Extração do material insaponificável da gordura de ucuúba em maior escala.

3.7 Neutralização da gordura de ucuúba sem material insaponificável

A gordura de ucuúba, sem material insaponificável, foi neutralizada para remoção de ácidos graxos presentes com bases alcalinas do tipo NaOH (10 %) e Na₂CO₃ (saturado) a 70-80 °C. Essa neutralização foi realizada num tempo variado de 2 a 4 horas, dependendo do tipo de neutralizante e diferentes volumes de base (esquema 3).



Esquema 3. Neutralização química da gordura sem insaponificáveis.

3.8 Avaliação da qualidade de biodiesel

A qualidade do biodiesel foi analisada pela análise da densidade (massa específica) e cromatografia em camada delgada (CCD). A análise por CCD foi utilizada como método preliminar de análise de conversão. O biodiesel obtido foi dissolvido em éter etílico numa concentração de 10 $\mu\text{g/mL}$ e aplicado sobre uma placa contendo sílica como fase estacionária. Uma mistura de hexano, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:16:4, respectivamente, foi utilizada como fase móvel. Os padrões empregados de ésteres metílicos de ácidos graxos e mono, di- e triacilglicerídeos foram dissolvidos também em éter etílico e aplicados. A placa foi revelada com solução de ácido fosfomolibdico a 20% em etanol, seguido de aquecimento.

A presença de cada componentes foi identificada com base nos Rfs das manchas obtidas, comparando com os padrões (tabela 2). A CCD é uma técnica bastante simples que pode ser utilizada de forma qualitativa, mas bastante eficiente, para avaliar a conversão em ésteres etílicos.

Tabela 2. Rfs médios de padrões.

Compostos	Rfs
Monoglicerídeos	0,05
Diglicerídeos	0,18
Ácido graxos	0,38
Triacilglicerídeos	0,45
Ésteres metílicos (Biodiesel)	0,58

A determinação da densidade (massa específica) do biodiesel foi realizada em balão volumétrico de 5 mL, através de pesagem em triplicatas. A densidade é um parâmetro importantes na qualidade do biodiesel e podem ser diretamente relacionados com a pureza do produto obtido, assumindo que não ocorram possíveis interações entre éster etílicos e os glicerídeos (Filipps, 1995). Fatores como reação incompleta, a presença de mono, di e triglicerídeos ou presença de glicerina, devido a purificação ineficiente, promovem a mudança d na densidade. Desta forma podemos associar essa propriedade física com o grau de pureza do biodiesel preparado que fica em trono de 0,850 a 0,890 g/cm³ (Froehner, 2007).

O rendimento de biodiesel foi obtido pela fórmula a seguir:

$$R(\%) = \frac{\text{Massa fase superior(g)} \times 100}{\text{Massa inicial de gordura (g)}} \quad (\text{equação 7})$$

3.9 Síntese de biodiesel pela transesterificação por catálise ácida e via metílica

A gordura bruta, filtrada e contendo material insaponificável, por causa do seu elevado índice de acidez de 32 mg KOH/g óleo foi transesterificada por catálise ácida empregando o HCl como catalisador em diferentes concentrações.

O processo ocorreu em duas etapas. Na primeira etapa correu a reação de transesterificação, foram utilizados 60 g da gordura de ucuúba bruta e filtrada, em razão molar gordura/metanol de 1:6 e 1:9, e catalisador HCl em concentrações variadas de 0,250 a 1,0 N a 90 °C. Após 24 horas, foi separada a glicerina e, em seguida, foi realizado a segunda etapa, o tratamento pós-reacional. O biodiesel foi lavado com NaOH 0,10 N e então três vezes com água destilada. A remoção de água foi feita por centrifugação a 15.000 g à 25 ° C.

As condições reacionais do processo de preparação de biodiesel foram aperfeiçoadas de forma univariada, ou seja, variando um fator de cada vez. Os seguintes

fatores foram modificados: relação gordura/álcool; concentração do catalisador e temperatura. Neste estudo foi mantida constante a massa da gordura de 60 g por experimento.

3.10 Síntese de biodiesel pela transesterificação por catálise básica via metílica.

A catalise básica foi estudada empregando-se gordura de ucuúba bruta e filtrada, previamente neutralizada, com índice de acidez de 2,32 mg KOH/ g óleo. Foram utilizados 60 g da gordura de ucuúba neutralizada em diferentes razões molares gordura/metanol de 1:6, 1:9 e 1:12. O catalisador utilizado foi KOH com concentrações de 1 a 2 % de peso em relação à massa da gordura. A reação ocorreu a 50 °C por 2h. Após esse período a glicerina foi separada por decantação. O biodiesel e a glicerina, após a separação foram purificados (Figura 10). O biodiesel (fase superior) foi tratado inicialmente com a lavagem HCl 0,10 N e três vezes com água destilada, seguido de centrifugação e análise em CCD.

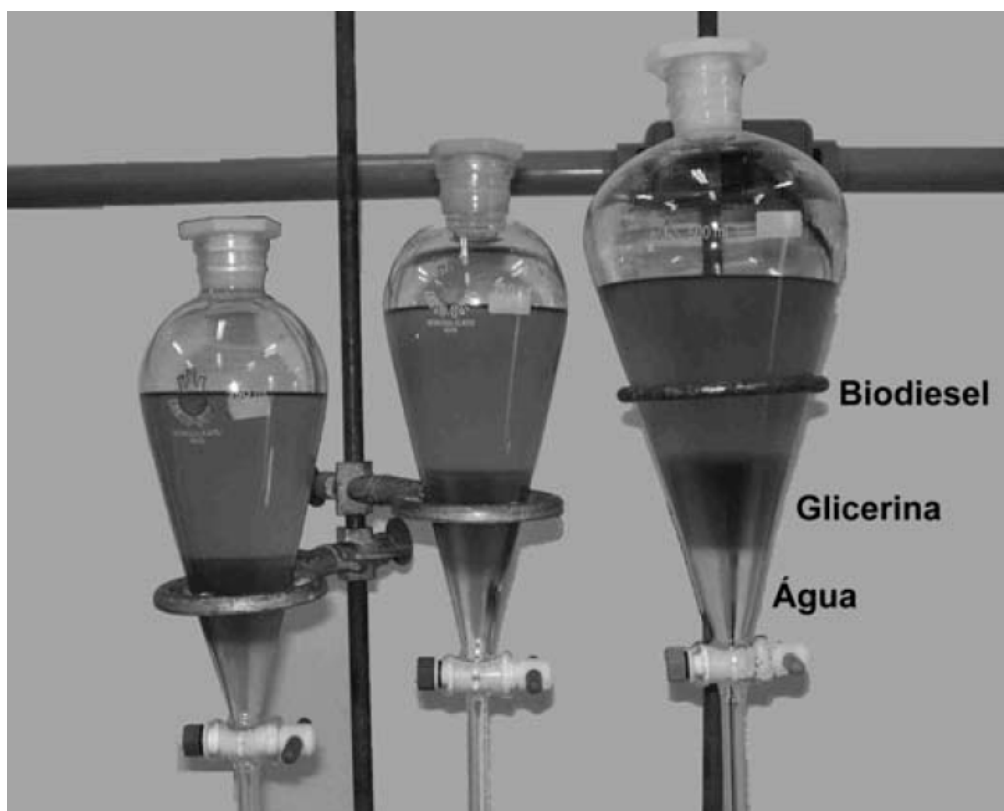


Figura 10. Separação do biodiesel em funil de separação após adição de glicerina

A fase inferior, contendo glicerina, foi adicionado HCl concentrado até atingir pH em torno de 1,0 para otimizar a separação de glicerina, o biodiesel e outros componentes (ácidos graxos livres, mono e diacilglicerídeos).

3.11. Síntese de biodiesel pela transesterificação por catálise básica via etílica

Foram empregados 60 g de gordura de ucuúba bruta, filtrada e previamente neutralizada com índice de acidez inferior a 2,32 mg KOH/ g óleo. A gordura foi aquecida a temperatura de 80 °C, então foi adicionado etanol a diferentes relações molares (1:6; 1:9; 1:12 e 1:15) e quantidades de catalisador básico (equivalente a 1, 2 e 4 % da massa da gordura). A mistura foi agitada por 2 h para garantir a completa transesterificação do óleo. A mistura foi evaporada para remoção do álcool em excesso utilizando rotaevaporador e deixada para descansar, após a adição de glicerina (25 % em relação à gordura) para a separação das fases.

Após a decantação e separação, a fase superior, contendo o biodiesel, foi lavado com uma solução aquosa de HCl 0,10 N por duas vezes para neutralização da base remanescente após a separação, a amostra foi lavada novamente com água destilada por três vezes, seguido de centrifugação com rotação de 15.000 g, a fim de eliminar traços de água.

A glicerina foi tratada com adição de HCl concentrado até atingir pH em torno de 1 para separação do biodiesel e outros componentes (ácidos graxos livres, mono e diacilglicerídeos).

3.12 Síntese de biodiesel pela esterificação por catálise ácida heterogênea

60 g de gordura de ucuúba bruta e refinada, com índice de acidez a 32,6 mg KOH/g de óleo foi esterificada a 90 °C. Foi empregado álcool etílico na proporção molar 1:12, em relação a gordura, e $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ como catalisador em torno de 0,5 e 2,0 % por 4 horas.

O biodiesel obtido foi avaliado pela variação do índice de acidez, densidade (massa específica) e por CCD. Após a reação foi removido o excesso de álcool e o biodiesel foi lavado por várias vezes com água destilada para remoção de catalisador, seguido de centrifugação a 15.000 g para remoção de água residual.

Os triacilglicerídeo foram convertidos em biodiesel pela transesterificação por catalise básica homogênea.

3.13 Síntese de biodiesel pela hidrólise da gordura de ucuúba clara

A reação de hidrólise foi realizada com 60 g de gordura clara e utilizando catalisadores básicos (KOH/NaOH) na proporção em torno de 3 a 4 % (m/m) em

relação a gordura, em etanol a 90 °C por 4 horas. A reação foi monitorada por CCD para avaliação total da hidrólise dos triacilglicerídeos.

Ao término da reação o pH do meio reacional foi ajustado em torno de 0 e 1 com ácido clorídrico concentrado, ocorreu separação de fases, onde a fase inferior continha glicerina, sal e água.

A fase superior contendo gordura hidrolisada foi esterificada para obtenção de biodiesel, empregando catalisador heterogêneo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2 % em solução etanólica na proporção de 1:3 a 90 °C por 4 horas.

3.14 Síntese de biodiesel pela transesterificação por catálise ácida da fase superior da glicerina

A separação de biodiesel e glicerina por decantação na catalise básica não é efetiva, observando na fase inferior (glicerina), uma quantidade de ácidos graxos livres, mono e diacilglicerídeos e até mesmo biodiesel e triacilglicerídeos. Contudo, após ajuste do pH da fase inferior entre 0 e 1, foi possível separar a glicerina de ésteres, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e ácidos graxos por decantação, esses componentes foram convertidos em biodiesel por catalise básica e via etílica (figura 11).

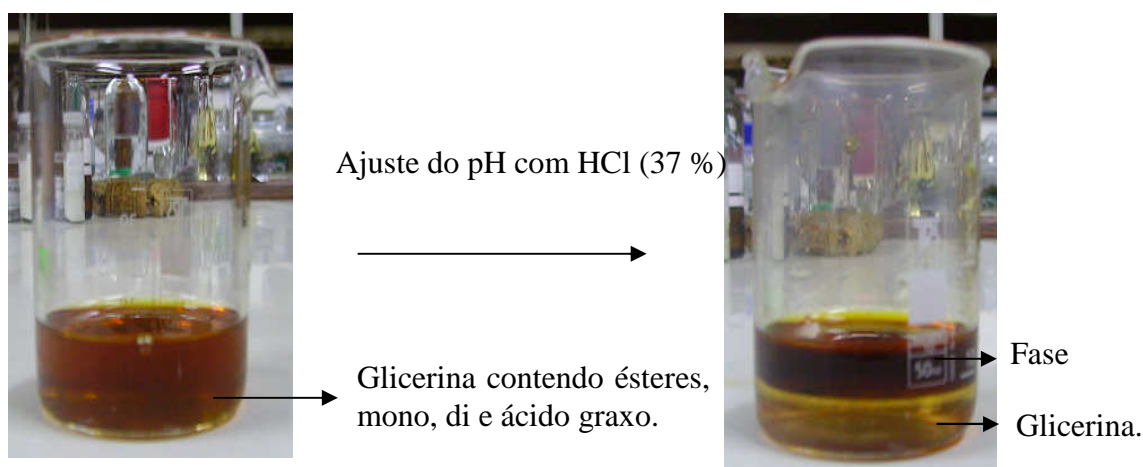
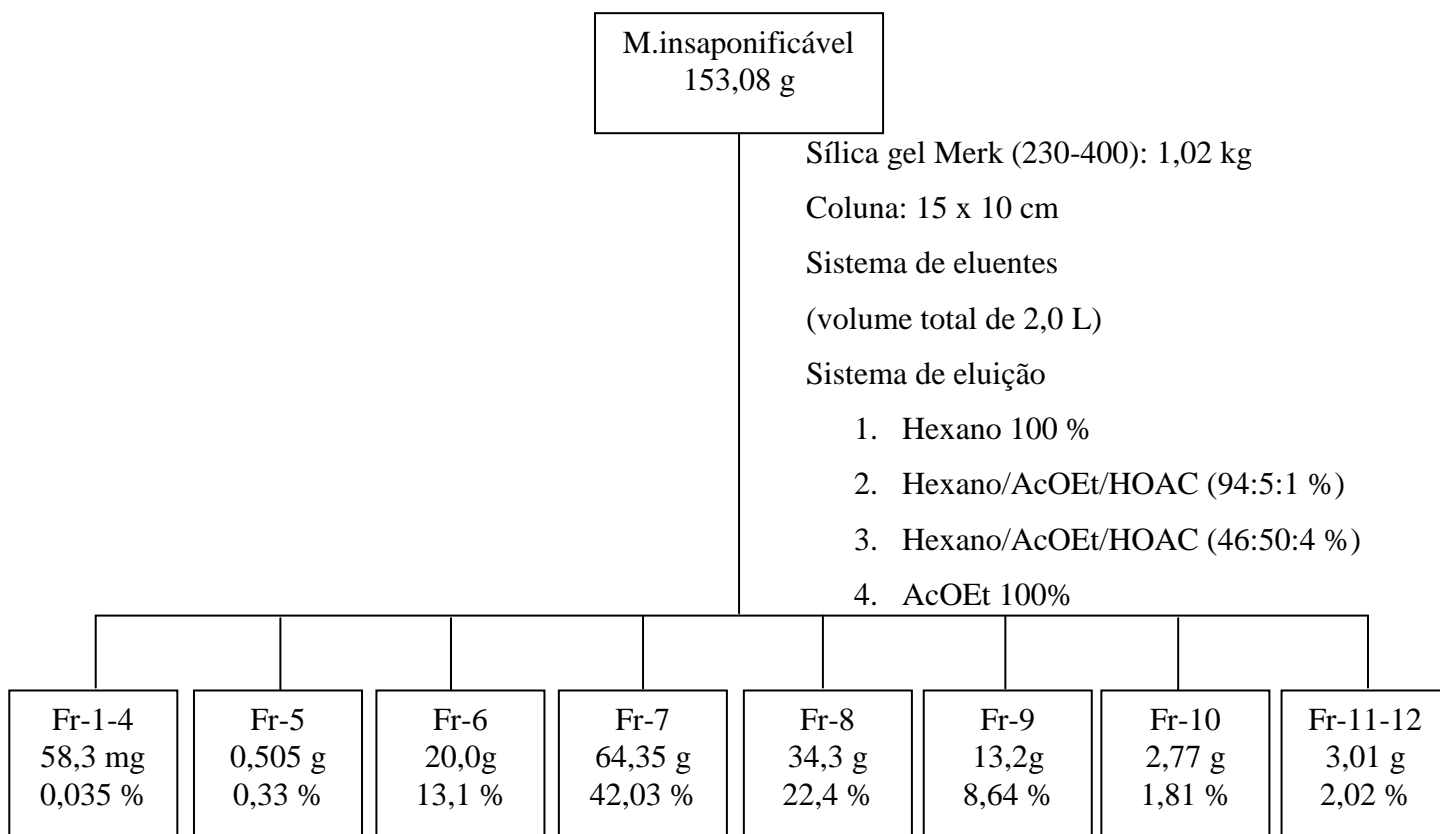


Figura 11. Tratamento da glicerina com ácido clorídrico

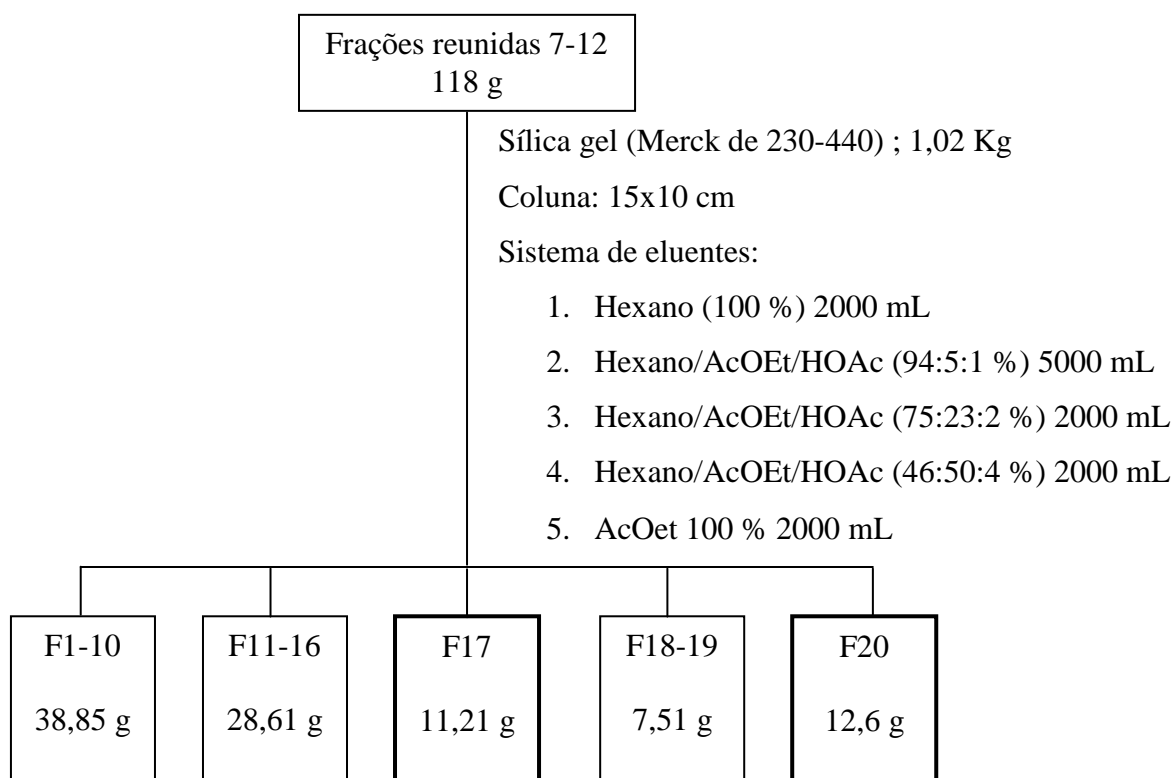
3.15 Fracionamento cromatográfico do material insaponificável da gordura de ucuúba.

Parte do material insaponificável da gordura de ucuúba (150 g), foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel (Merk de 230-400 Mesh) utilizando uma coluna com dimensões de 15x10 cm tendo como eluente Hex/AcOEt/ HOAC (94:5:1) com aumento gradativo de polaridade resultando em 12 frações de 500 mL cada, conforme descrito a seguir (Esquema 4)



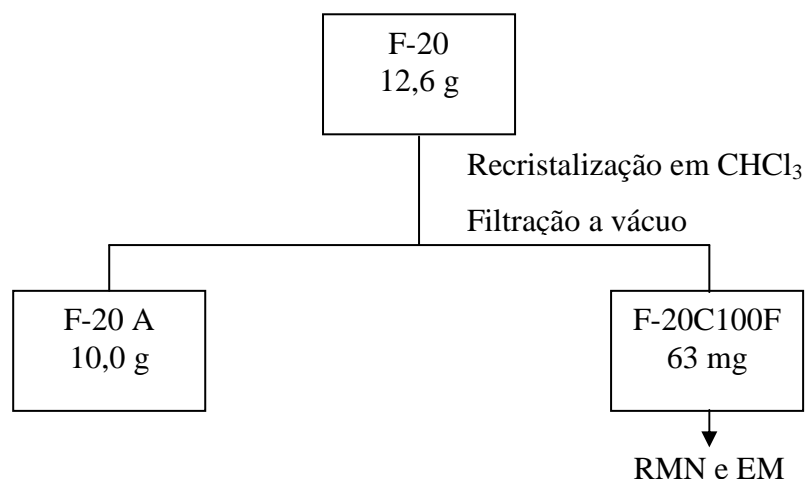
Esquema 4. Coluna filtrante do material insaponificável

Após análise por CCD, devido as suas composições semelhantes foram agrupadas as frações de 7 a 12 (118 g) e realizado um novo fracionamento na mesma coluna, utilizando como eluente Hex 100% e finalizando com o gradiente Hex/AcOEt/ HOAC com aumento gradativo de polaridade resultando em 20 frações de 500 mL cada, conforme descrito no esquema 5.



Esquema 5. Coluna cromatográfica das frações reunidas 7 a 12.

A fração F-20 apresentou cristais e foi submetido a uma recristalização (Esquema 6) em clorofórmio obtendo-se a fração F-20c100F com 63 mg. Essa fração foi analisada por RMN ^1H e ^{13}C e espectroscopia de massa.

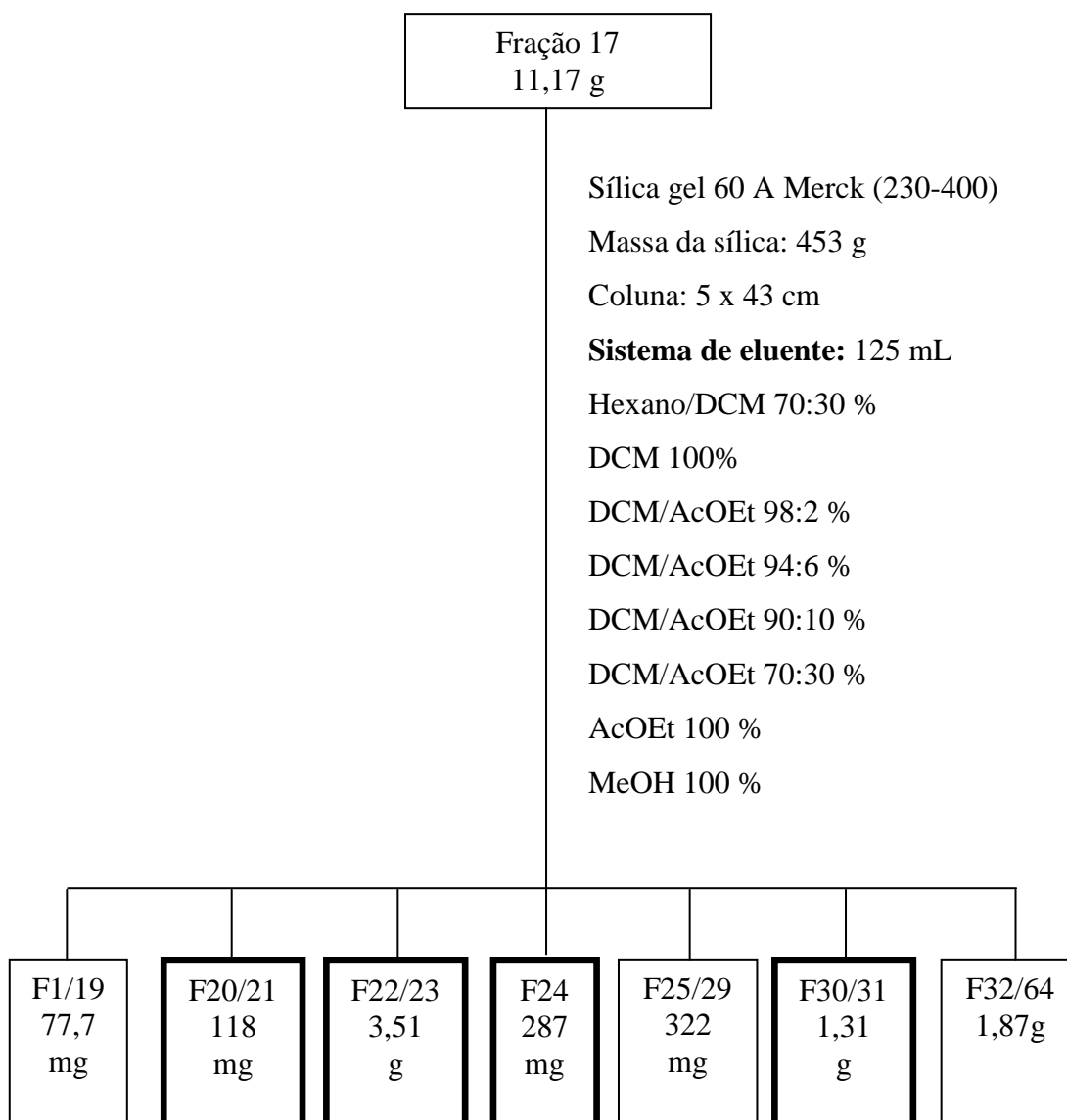


Esquema 6. Recristalização da fração F-20

As frações iniciais, como esperado, continham um alto teor de triacilglicerídeos (gordura). A fração 17 (esquema 5), de acordo com análise de CCD, não apresentou gordura ou ácidos graxos. Essa fração foi submetida a um fracionamento cromatográfico.

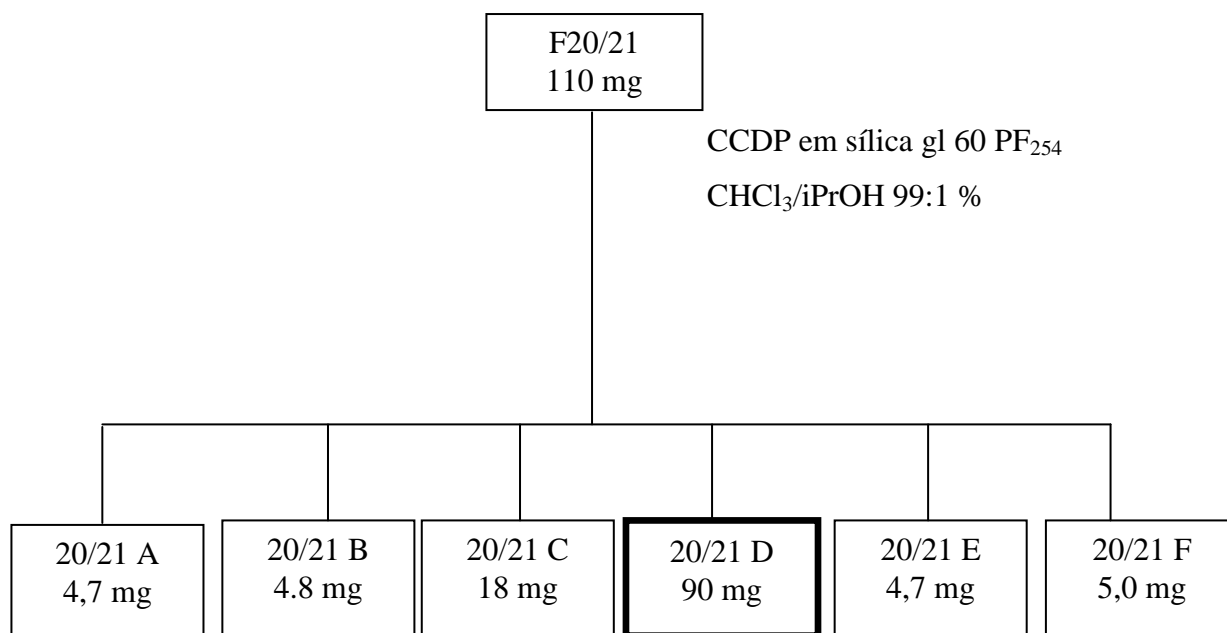
3.16 Fracionamento cromatográfico de F-17

A fração F-17 (11,7 g) foi purificada em coluna de sílica gel 60 (Merk 230-400 Mesh), utilizando inicialmente os eluentes Hex/DCM (70:30) seguidos de DCM/AcOEt (98:2) com aumento gradativo de polaridade resultando em 64 frações de 125 mL cada, conforme o (Esquema 7) abaixo.



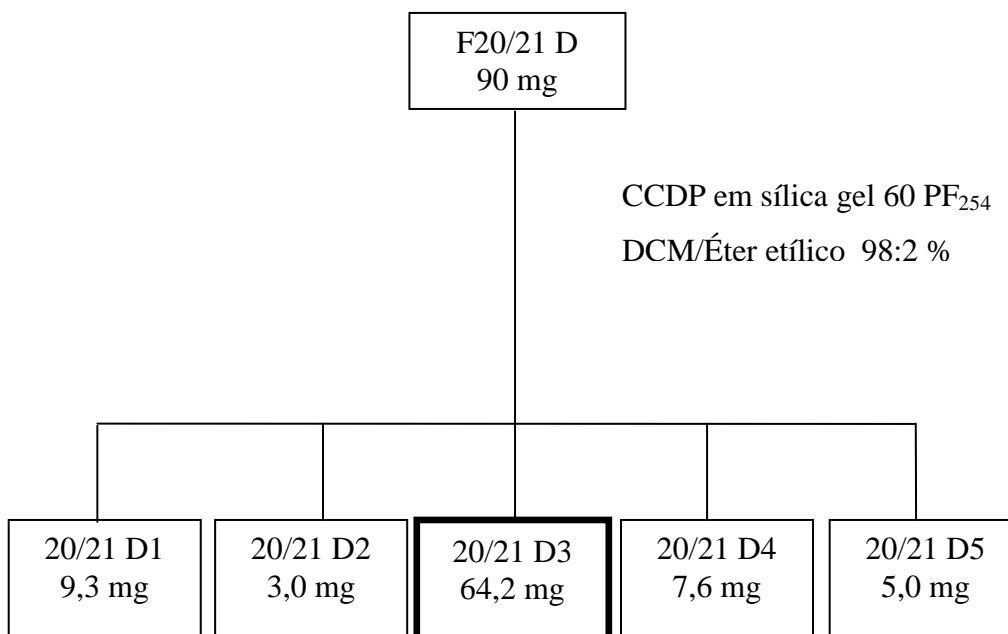
Esquema 7. Fracionamento cromatográfico fração 17

A fração F20-21 (110 mg) foi submetida à purificação cromatográfica por placa preparativa (CCDP) em sílica gel 60 PF₂₅₄, utilizando como fase móvel CHCl₃/isopropanol 99: 1%. Foram obtidas 5 frações, conforme o esquema 8.



Esquema 8. Separação por CCDP da fração 20/21

As frações obtidas foram avaliadas em grau de pureza por CCD, e a fração 20/21D foi purificada novamente em CCDP, utilizando o sistema de eluente DCM/ éter etílico (98:2) (Esquema 9)

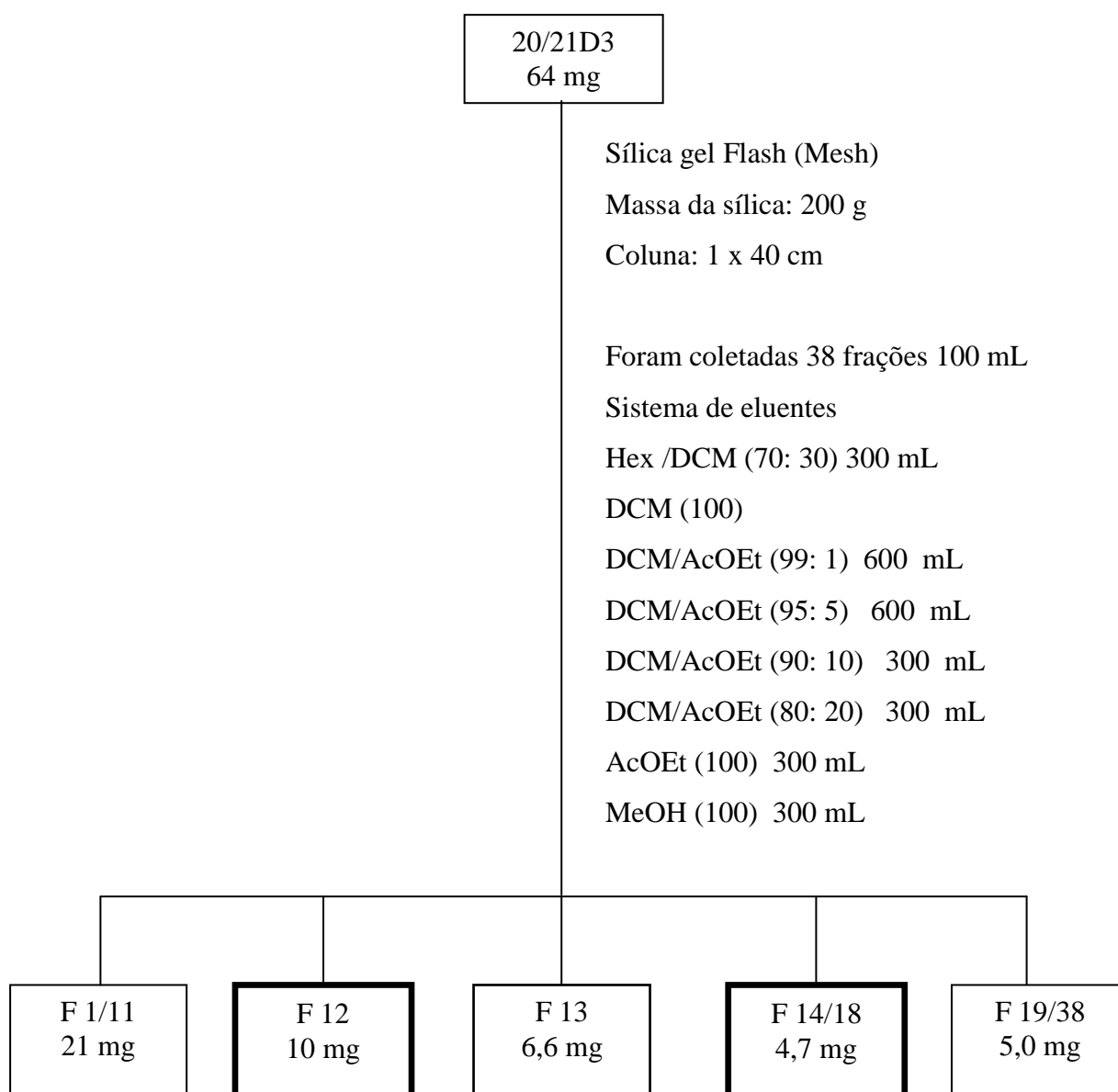


Esquema 9. Separação por CCDP da fração 20/21D

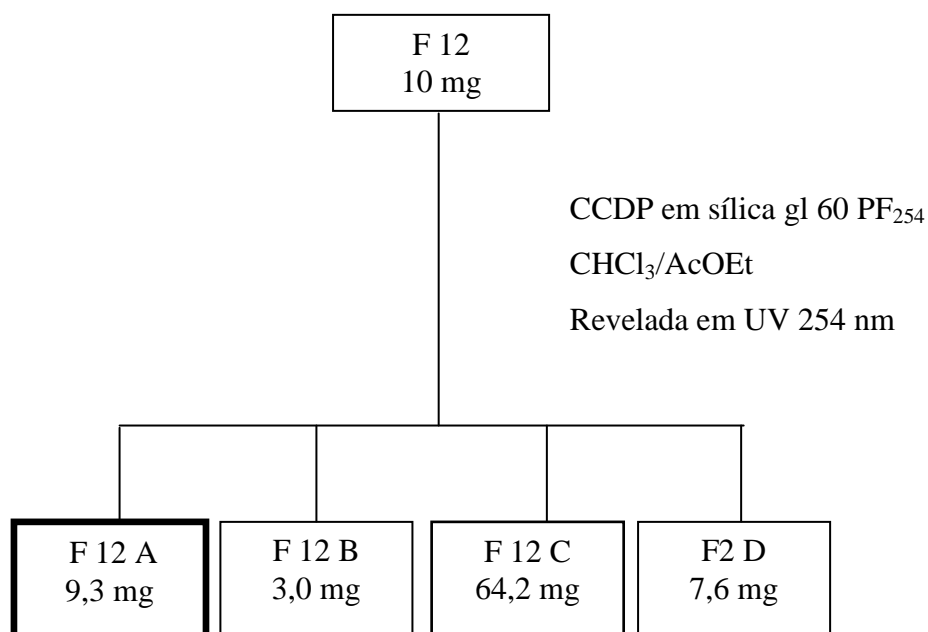
Foram obtidas 5 frações e após análise da pureza por CCD, foi feita uma nova purificação por coluna da fração 20/21D3.

3.17. Fracionamento cromatográfico da Fração F 20/21D3

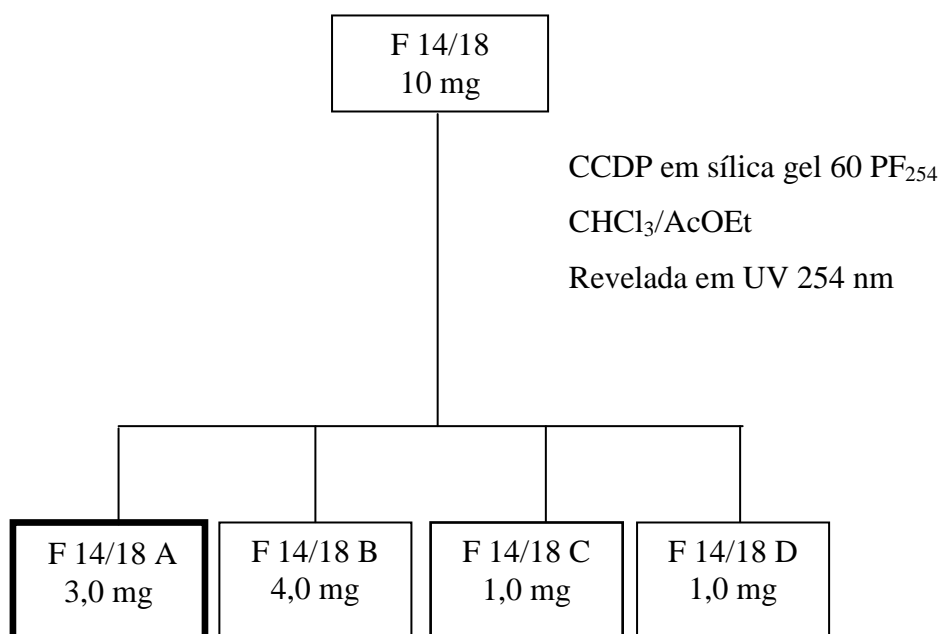
A fração F20/21D3 (64 mg) foi purificada em coluna de sílica Flash (Mesh), utilizando gradiente inicial (70:30) DCM/Hex e concluindo com DCM/AcOEt (99:1) com aumento gradativo de polaridade resultando em 38 frações de 100 mL cada (Esquema 10). Posteriormente as frações foram agrupadas. As frações 12 e 14-18 apresentaram um mesmo componente majoritário, que foi isolado por CCDP (Esquema 11 e 12).



Esquema 10. Fracionamento cromatográfico da fração 20/21D3



Esquema 11. Separação por CCDP da fração 12.

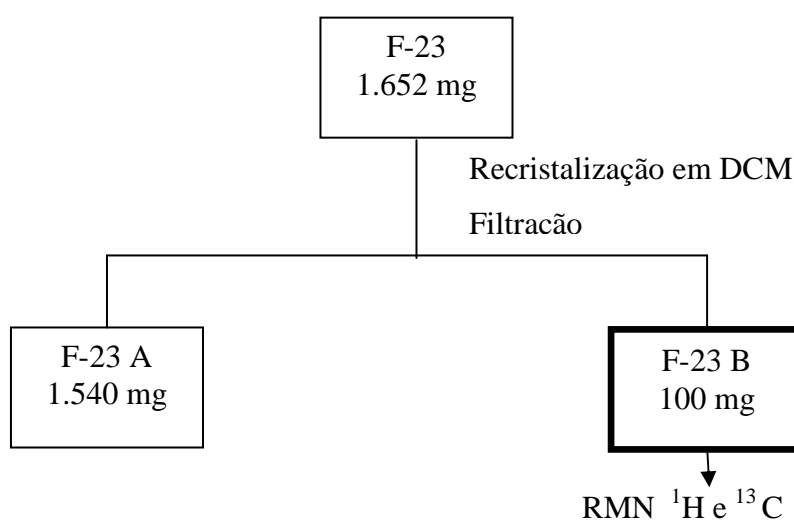


Esquema 12. Separação por CCDP da fração 14-18.

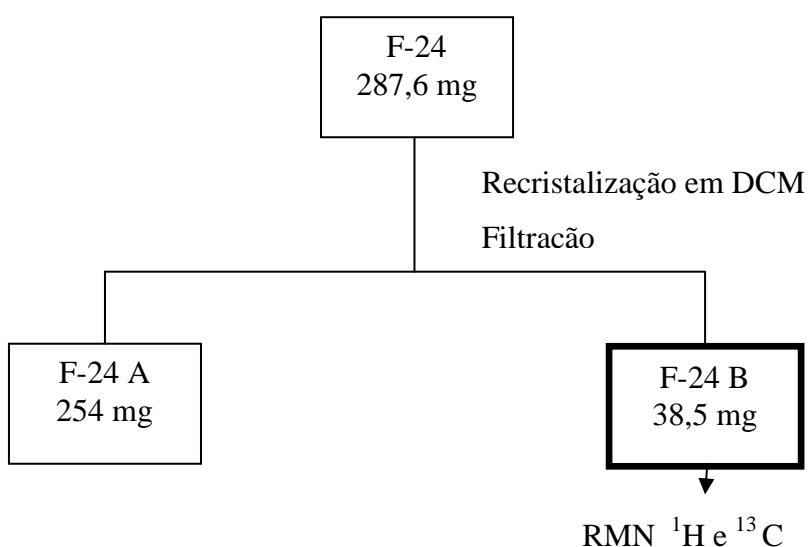
As duas subfracções F-12A e F14-18A após análise de CCD, mostraram conter a mesma substância e foram reunidas, fornecendo a substância codificada como F-12/14/18, que foi encaminhada para análise por RMN ^1H , ^{13}C e EM.

3.18 Recristalização das rações F-23 e F-24

As frações F-23 e F24, obtidas do fracionamento da fração F-17 (Esquema 7) foram purificadas por recristalização em DCM, e análise de CCD. A fração F-23 (Esquema 13) apresentou-se sendo material cristalino, já a fração F-24 (Esquema 14) um sólido amorfo, fornecendo aparentemente substâncias distintas que foram encaminhadas para obtenção dos respectivos espectros de RMN ^1H e ^{13}C .



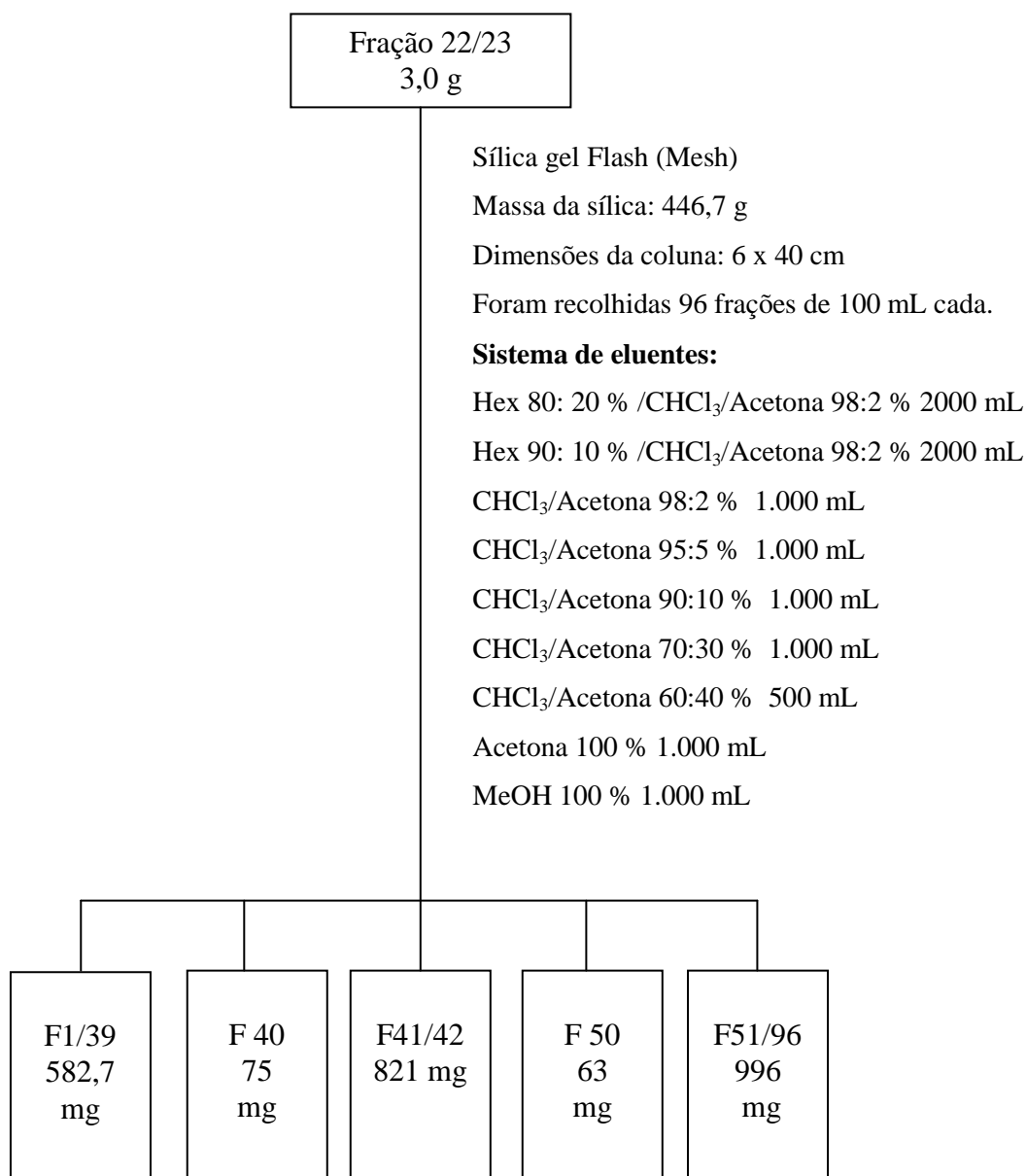
Esquema 13. Recristalização da fração 23.



Esquema 14. Recristalização da fração 24.

3.19 Fracionamento cromatográfico da Fração F 22/23

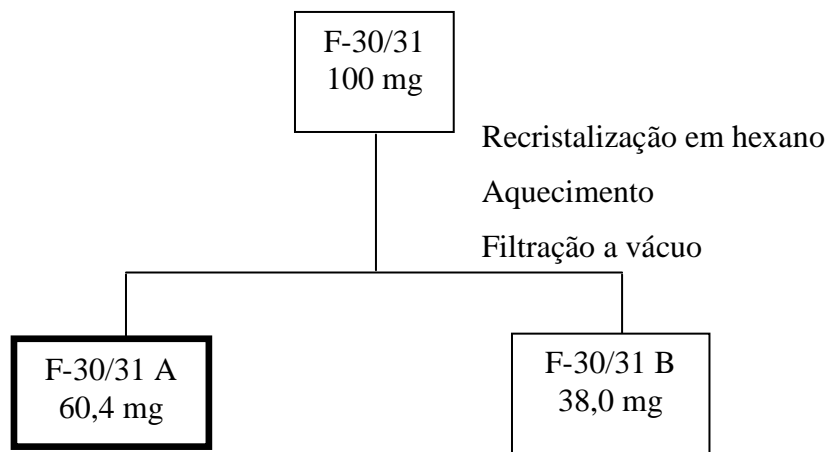
A fração F22/23 de 3,51 g (Esquema 7) foi purificada numa coluna de sílica Flash (40-60 μm), utilizando gradiente inicial $\text{CHCl}_3/\text{Acetona}$ (80:20) com aumento gradativo de polaridade e ao final eluindo com MeOH, resultando em 38 frações de 100 mL cada. As frações foram analisadas em CCDC e reunidas em 16 novas subfrações conforme descrito no esquema 15. A fração F-40 apresentou um bom grau de pureza, sendo encaminhado para a obtenção dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C



Esquema 15. Fracionamento em coluna Flash das frações 22/23.

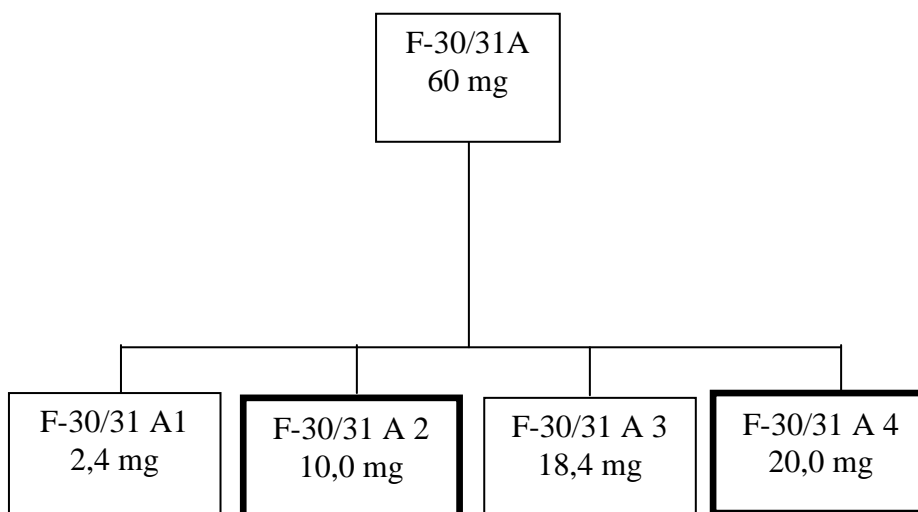
3.20. Recristalização das frações F-30/31

As frações F-30/31, obtidas do fracionamento da fração F-17 (esquema 7), foram reunidas e recristalizadas em hexano à quente. Após o resfriamento, seguido de filtração, foram obtidas duas novas frações de acordo com esquema 16.



Esquema 16. Recristalização da fração F-30/31.

A fração F-30/31 A foi submetida a uma purificação por placa preparativa em sílica gel 60 PF₂₅₄, utilizando como fase móvel DCM/Acetona (95: 5). Foram obtidas 4 novas subfrações, conforme descrito no esquema 17.



Esquema 17. Purificação por CCDP da fração F-30/31 A.

As subfracções F-30/31 A2, e F-30/31 A4 foram submetidas à análise Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹H e ¹³C).

3.21 Teste de atividade antioxidante de DPPH em placa de CCD

Esse teste foi realizado em cromatografia por camada delgada (CCD), utilizando como solução reveladora, uma solução dos radicais de DPPH (2,2-difenil-4-picril-hidrazil) a 90 % em DCM (Bladt,1995). A atividade antioxidante foi identificada com o aparecimento da coloração amarela das bandas de separação, referente ao seqüestro de radical pelo antioxidante presente. As frações 13, 14, 15,16, 17, 18,19 e as substâncias isoladas, F 23 , F 24, F 12/14/18, F30/31, F 40 e F 50 foram preparadas na concentração de 1 mg/mL e aplicados 4 µL. A eluição foi realizada com o sistema de eluente CHCl₃/AcOet (98:2 %).

3.22 Equipamentos de Ressonância Magnética Nuclear utilizados (RMN ¹H e ¹³C).

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram registrados por espectrômetros Bruker AC-200 e Bruker AC-300, (JQUSP) e Inova 500 (CBA), utilizando como solvente CDCl₃, MeOD e Acetona deuterada (d₆) da Aldrich ou Merck.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações físico-química dos óleos e gorduras

A gordura de ucuúba da Reserva Extrativista do médio Juruá , foi obtida por prensagem mecânica, da amêndoa com tegumento, apresentado uma gordura com material insaponificável, dessa forma a gordura de ucuúba sofreu uma triagem de separação de material por coloração. Foram realizados diferentes testes físico-químicos com os três tipos de gorduras obtidas, cujos resultados são apresentados na tabela 3.

A análise dos índices de acidez e percentagem de ácidos graxos livres é de grande importância para a determinação, antes do aparecimento de odor desagradável, do grau de deterioração da gordura e triacilglicerídeos por rancidez hidrolítica, na presença de calor e luz ou ação microbiana, com formação de ácido graxos livres. O índice de acidez, que é expresso pelo número de miligramas de KOH requerido para neutralizar os ácidos graxos livres, que ocorrem em 1 grama de amostra. E a % de ácidos graxos livres, esse método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa em relação ao ácido oléico. Portanto, uma característica constante, mas uma variável relacionada à natureza e a qualidade da matéria-prima, do processamento e das condições de conservação.

O índice de peróxido avaliou a rancidez oxidativa de uma amostra, resultante da autoxidação da gordura insaturada presente. O índice de saponificação, é um indicativo da quantidade relativa de ácido graxos de baixo peso molecular. O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura.

O índice de insaponificável é determinado o material que depois da saponificação do óleo e gordura, é extraído por solvente específico no método, permanecendo não volátil em torno de 80 °C.

Na tabela 3 encontra-se o resultado da análise de variância das características físico-químicas da gordura de ucuúba bruta, escura e clara.

Tabela 3. Resultados dos testes físico-químicos das três tipos de gordura de ucuúba.

Gordura de ucuúba	bruta	escura	Clara
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	32,6 ± 0,3	42,5 ± 0,4	13,8 ± 0,11
Índice de ácido graxo (% de AG expressa em relação ao ácido oléico)	16,8 ± 0,3	18,4 ± 0,05	5,86 ± 0,04
Índice de saponificação (nº de mg KOH/g de óleo)	259,6 ± 0,4	283,7 ± 0,7	265,6 ± 0,3
Índice de peróxidos (meq/Kg de óleo)	8,6 ± 0,1	1,5 ± 0,4	8,0 ± 0,2
Índice de iodo (g I ₂ /100 g amostra)	0,79 ± 0,09	1,9 ± 0,5	0,81 ± 0,09
Percentagem de insaponificação	3,0 % ± 0,2	6,7% ± 0,1	3,5% ± 0,3
densidade (g/cm ³)	0,93 ± 0,02	0,94 ± 0,01	0,933 ± 0,01

O fracionamento manual da gordura bruta, em gordura clara e escura, resultam em 7, 2 e 92,8 % (peso) respectivamente apesar do aspecto físico diferenciado, cores distintas dessa duas gorduras, observou-se pequenas diferenças nas principais propriedades físico-químicas dessas gorduras.

Em relação ao índice de acidez e à porcentagem de ácido graxo, e índice de peróxidos observou-se a maior discrepâncias de valores para gordura clara e escura.

O aumento da acidez de um óleo bruto é um indicativo da qualidade da matéria prima, armazenamento impróprio ou de um processamento insatisfatório. A elevada acidez dificulta ou impede o emprego de óleos e gorduras em processos de transesterificação por catálise básica em virtude da formação de sabão. Segundo Gradge; Raheman, 2006 acidez máxima comumente aceita para a realização da transesterificação alcalina é de 1 %, acima deste valor, os óleos e gordura devem passar por um tratamento preliminar de redução de acidez.

Na análise do índice de saponificação, foram obtidos os valores de 259,6 mg KOH/ g na gordura bruta, 283,7 mg KOH/g e 265,6 na gordura clara. O índice de saponificação é um indicativo do tamanho da cadeia graxa presente nos óleos e gorduras, quanto maior o valor de saponificação menor a cadeia graxa presente no óleo bruto. Neste caso, comparado com a literatura (Freire, 2001) o valor para a gordura de

ucuúba foi muito elevado indicando que os ácidos graxos presentes nessa gordura são de baixo peso molecular.

Os resultados de índice de peróxidos obtidos na gordura bruta, escura e clara foram abaixo do valor máximo admitido que, segundo Malacrida (2003) não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000 g de amostra. Esses valores indicam baixa deterioração oxidativa de uma amostra.

O índice de iodo para todas as amostras foram próximos e baixos. Baixos valores de iodo indicam a presença predominante de ácidos graxos saturados nessas amostras, o que também pode explicar o baixo índice de degradação oxidativa dessas amostras, observado nos índices de peróxidos. Valores para o índice de iodo acima de 135 levam a produção de biodiesel inaceitável para fins de carburetos, devido à tendência à formar depósitos de carbono (Dantas, 2006), para os três tipos de gordura os valores se situam na faixa aceitável de índice de iodo, sendo para efeito de comparação, apresentado o índice de iodo de soja, que se encontra na faixa próxima do limite (131 g I₂/100 g de amostra).

No índice de percentagem de insaponificável, os valores obtidos foram de 3,0 % na gordura bruta, 6,7 % na gordura escura e 3,5 % na gordura clara. Este índice é um indicativo de que não são saponificáveis como esteróides, carotenóides, entre outros produtos naturais.

A densidade da gordura de ucuúba foi de 0,933 g/cm³ esse valor é comparado com a densidade do biodiesel para verificação de conversão de gordura ao biodiesel. Sendo que os ésteres apresentam densidades em torno de 0,890 g/cm³ (Froehhner *et al*, 2007).

4.2 Análise da composição da cadeia graxa das amostras.

Essa análise foi realizada pela conversão do triacilglicerídeos e ácidos graxos livres presentes em seus respectivos ésteres metílicos, segundo metodologia recomendada pela AOAC. A identificação foi realizada por cromatografia em fase gasosa de alta resolução com auxílio de padrões comerciais analisados em duas colunas (polar e apolar). A quantificação foi realizada pelo método de normalização de área. De acordo com a tabela 4.

Tabela 4. Análise por CG de padrões de ésteres metílicos (FAME).

ácidos	nomenclatura	t _R (min)	
		apolar	polar
capróico	C6:0	1,46	1,39
caprílico	C8:0	1,49	1,39
perlagônico	C9:0	2,03	1,79
cáprico	C10:0	3,26	2,85
undecanóico	C11:0	4,19	3,30
undecenóico	C11:1	4,07	3,90
láurico	C12:0	5,97	4,55
mirístico	C14:0	10,81	8,15
palmítico	C16:0	15,93	13,54
palmitoléico	C16:1 (<i>cis</i> 9)	6,41	10,82
esteárico	C18:0	22,56	18,35
oléico	C18:1 (<i>cis</i> 9)	21,61	18,42
linoléico	C18:2 (<i>cis,cis</i> 9,12)	21,19	19,48
α-linolênico	C18:3 (<i>cis,cis,cis</i> 9,12,15)	21,34	21,12
araquídico	C20:0	27,69	23,02
bebênico	C22:0	32,78	27,81

A análise quantitativa da gordura (Figura 12 e 13) de ucuúba permitiu identificar como componentes principais, 4 ácidos graxos saturados e 2 insaturados de estrutura química correspondentes aos ácidos caprílico, láurico, mirístico e palmítico. Os insaturados correspondente oléico e linoléico, sendo o ácido graxo majoritário presente o ácido láurico.

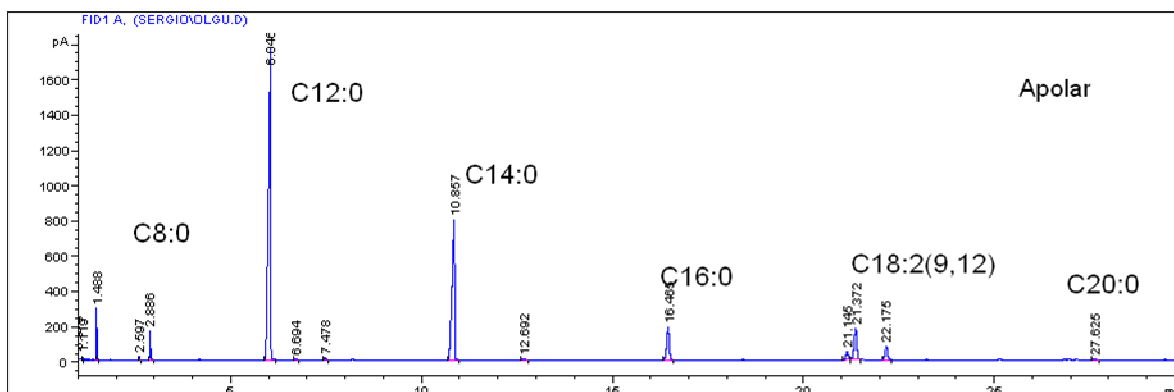


Figura 12. Perfil cromatográfico da coluna apolar da gordura de ucuúba bruta e filtrada.

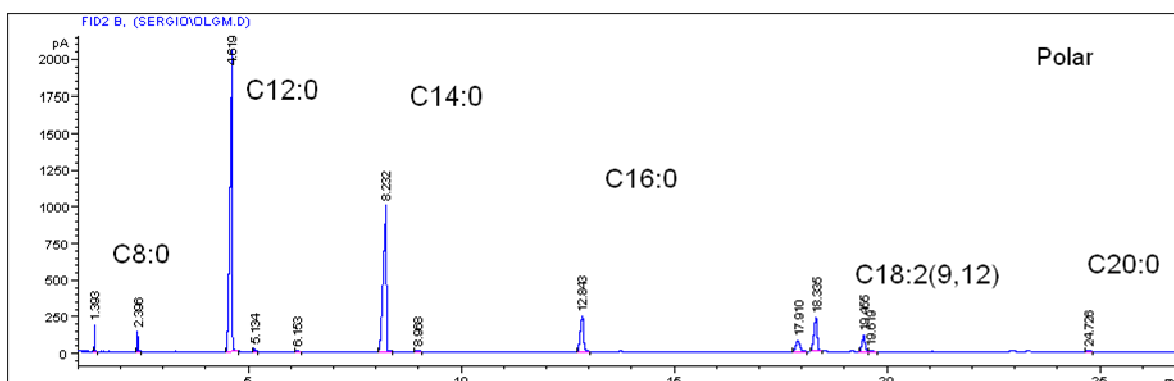


Figura 13. Perfil Cromatográfico da coluna polar da gordura de ucuúba bruta e filtrada.

A composição percentual foi obtida pela média ponderal dos percentuais de áreas dos cromatogramas obtidos na coluna apolar e polar (Tabela 5). De acordo com os resultados quantitativos obtidos e apresentados na tabela acima, foi possível identificar os principais ácidos graxos presentes na gordura ucuúba analisada acima de 92 %. Fornecendo dessa forma um peso molecular médio de 669,3 g/ mol.

Tabela 5. Composição da cadeia graxa da gordura de ucuúba bruta e filtrada.

Gordura de ucuúba bruta e filtrada					
Apolar			Polar		
t_R	% A	Padrão	t_R	% A	Padrão
1,49	1,74	C 8:0	2,39	1,72	C 8:0
6,05	52,41	C 12:0	4,62	52,14	C 12:0
7,48	27,01	C 14:0	8,97	27,1	C 14:0
16,47	5,93	C 16:0	17,91	5,91	C 16:0
21,15	1,54	C 18:2 (9,12)	18,32	5,9	C 18:2 (9)
21,37	6,00	C 18:2 (9)	19,44	2,01	C 18:2 (9,12)
Σ %A	94,6			94,8	

4.3. Extração de material insaponificável

Por causa do elevado índice de insaponificável observado decidiu-se utilizar um processo de extração de material insaponificável. O melhor resultado da separação foi verificado com metanol na proporção de 1:2 (V/V) (gráfico 1), onde obteve-se maior rendimento e menor índice de acidez dessa gordura obtida.

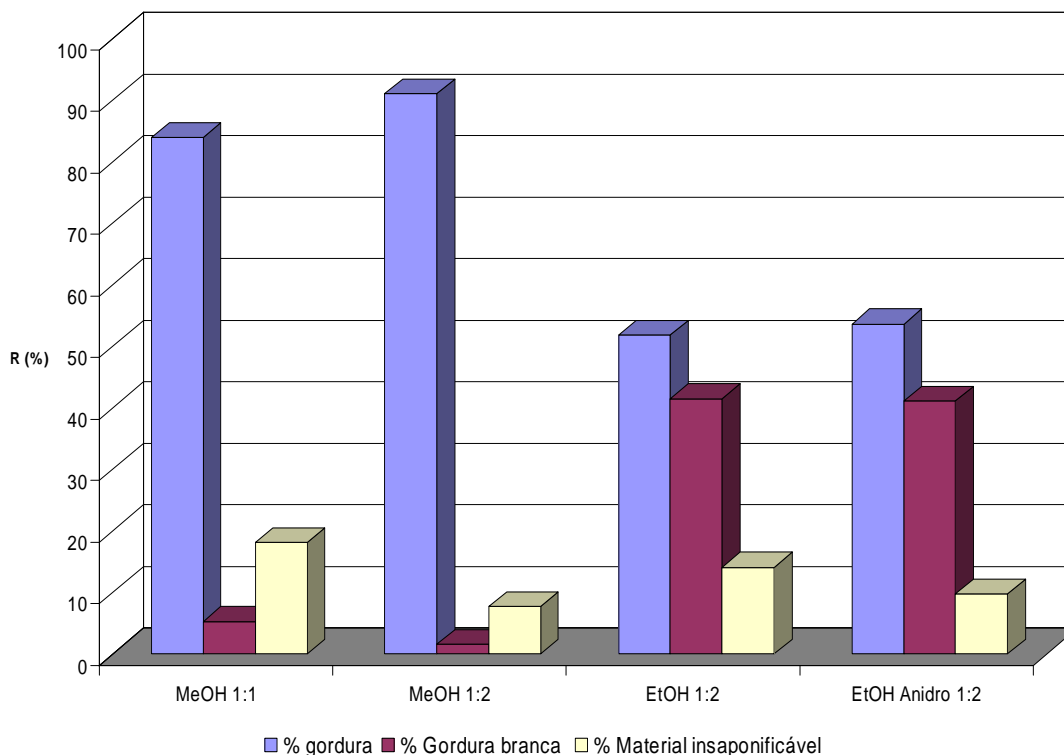


Gráfico 1. Comparação entre os métodos de extração do material insaponificável da gordura.

Já na extração do material insaponificável em maior escala foi observado no material insaponificável um cristal decantava em grande quantidade. Esse material foi purificado por recristalização em clorofórmio e submetido para análise em RMN ^1H e ^{13}C (Espectro 2 em Anexo).

4.4 Resultados da transesterificação por catálise ácida da gordura de ucuúba bruta via metílica.

Devido ao elevado índice de acidez, de todas as amostras de gordura de ucuúba, decidiu-se inicialmente realizar a produção de biodiesel metílico pela catálise ácida homogênea.

Foi testado o HCl como catalisador em diferentes proporções entre 0,125 a 1,000 M, utilizando metanol em excesso de 100 % por 24 h a 90 °C. Nessas condições, observou-se uma grande dificuldade em obter biodiesel. Apenas na condição mais elevada 1M, foi possível obter biodiesel, porém com aparência de material insaponificável carbonizado com coloração escura (Gráfico 2).

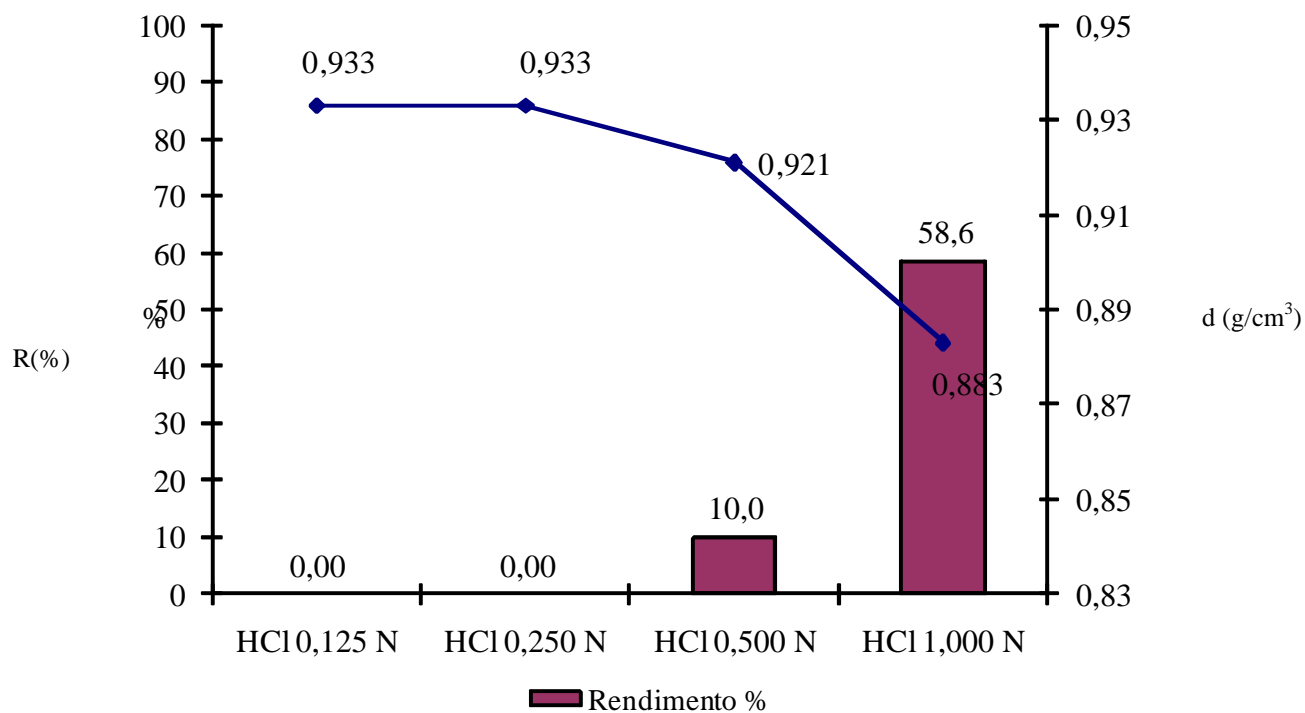


Gráfico 2. Rendimento e qualidade (densidade) do biodiesel metílico obtido da gordura de ucuúba bruta filtrada na proporção molar de 1:6 com diferentes concentrações de catalisador HCl.

A melhor condição para a síntese de biodiesel metílico a partir dessa gordura foi com HCl 1,0 N a 90 °C por 24 h e metanol em excesso molar de 100 %. Porém o rendimento foi de 58,6 % sendo um valor muito abaixo do esperado que seria superior a 90 %. Isso se deve, por que a gordura de ucuúba apresentou de 3 a 6 % de material insaponificável. (gráfico 2)

O biodiesel de boa qualidade, normalmente possui coloração clara e densidade bem inferior a da gordura (Parente, 2003). Realizou-se um novo ensaio, variando-se agora a gordura bruta com e a gordura sem material insaponificável, e comparando os seus resultados (gráfico 3)

R(%)

(g/cm³)

■ Gordura com material insaponificável. ■ Gordura s/ material insaponificável.

Gráfico 3. Rendimento e qualidade (densidade) do biodiesel metílico obtido da gordura de ucuúba bruta filtrada com e sem material insaponificável a diferentes proporções de metanol e HCl a 1,0 N.

Já com a síntese de biodiesel com a gordura sem o material insaponificável o seu rendimento foi de 86,1 % e a densidade de 0,872 g/cm³. Resultado esse claramente superior aos obtidos com a gordura bruta, indicando a importância da remoção dos insaponificáveis para produção de biodiesel.

Entretanto, esses resultados são ainda bem inferiores aos observados na literatura para outros tipos de óleos que são próximos de 97%, indicando a não viabilidade desse processo.

4.5 Resultados da transesterificação de catálise básica da gordura de ucuúba neutralizada e refinada via metílica.

Devido ao resultado anterior, foi avaliada a síntese de biodiesel pela catálise básica homogênea, com gordura refinada (sem insaponificável) e neutralizada com solução aquosa 10 % de NaOH, que possuía índice de acidez 2,32 mg KOH/g de amostra. Os resultados estão apresentados no gráfico 4.

Avaliou-se inicialmente o KOH como catalisador, em diferentes proporções, previamente dissolvido em metanol para obtenção de alcóxido (gráfico 4). O melhor resultado obtido foi com catalisador básico (KOH) na proporção de 2 % em relação à massa da gordura com rendimento de 88,9 % e densidade específica de 0,869 g/cm³.

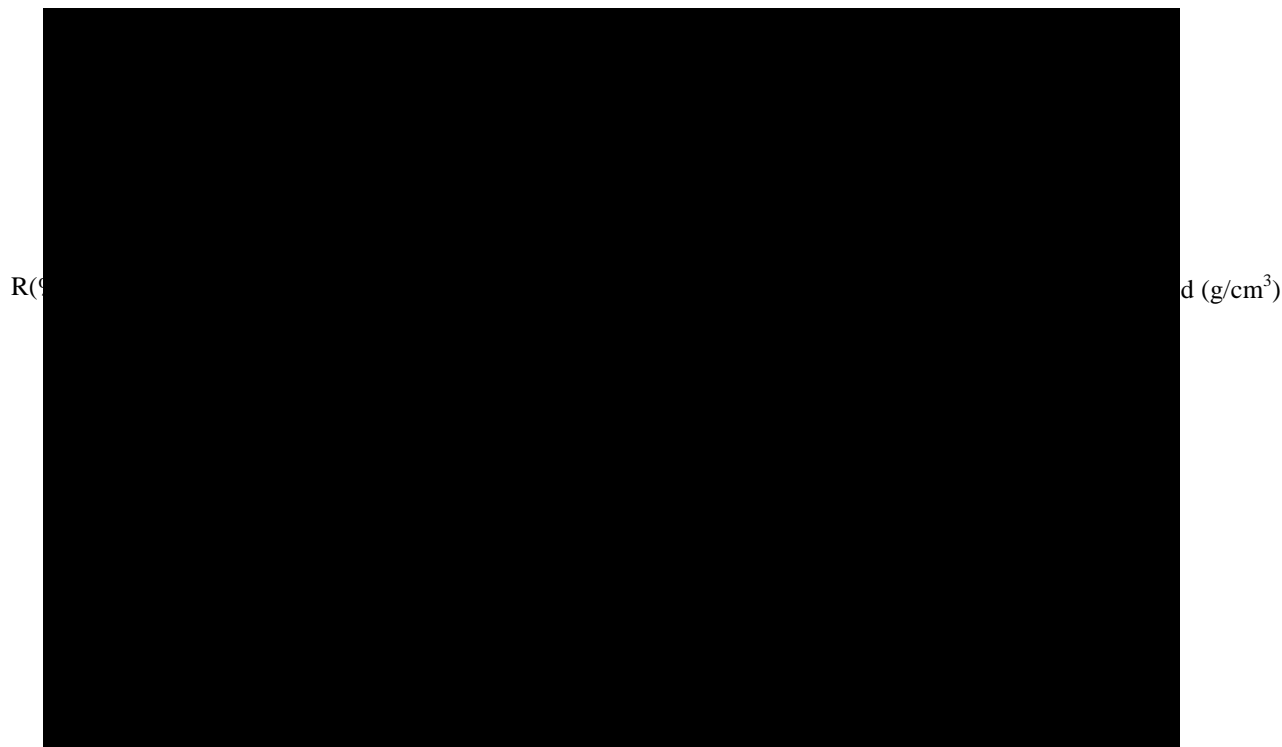


Gráfico 4. Rendimento e qualidade (densidade) de biodiesel metílico obtido da gordura clara neutralizada e refinada na proporção molar de 1:6 e diferentes proporções de (KOH) a 50 °C por 2h.

Realizou-se um novo ensaio, variando-se agora a relação molar mantendo constante a temperatura de 50 °C e concentração do catalisador básico de 2 %, sendo este o melhor resultado do ensaio anterior, fornecendo um maior rendimento e qualidade de biodiesel (gráfico 5).

A síntese de biodiesel com catalisador KOH a 2 %, temperatura de 50 °C e, teve-se seu melhor resultado na proporção de 1:9 na relação molar em relação ao rendimento e qualidade (densidade).

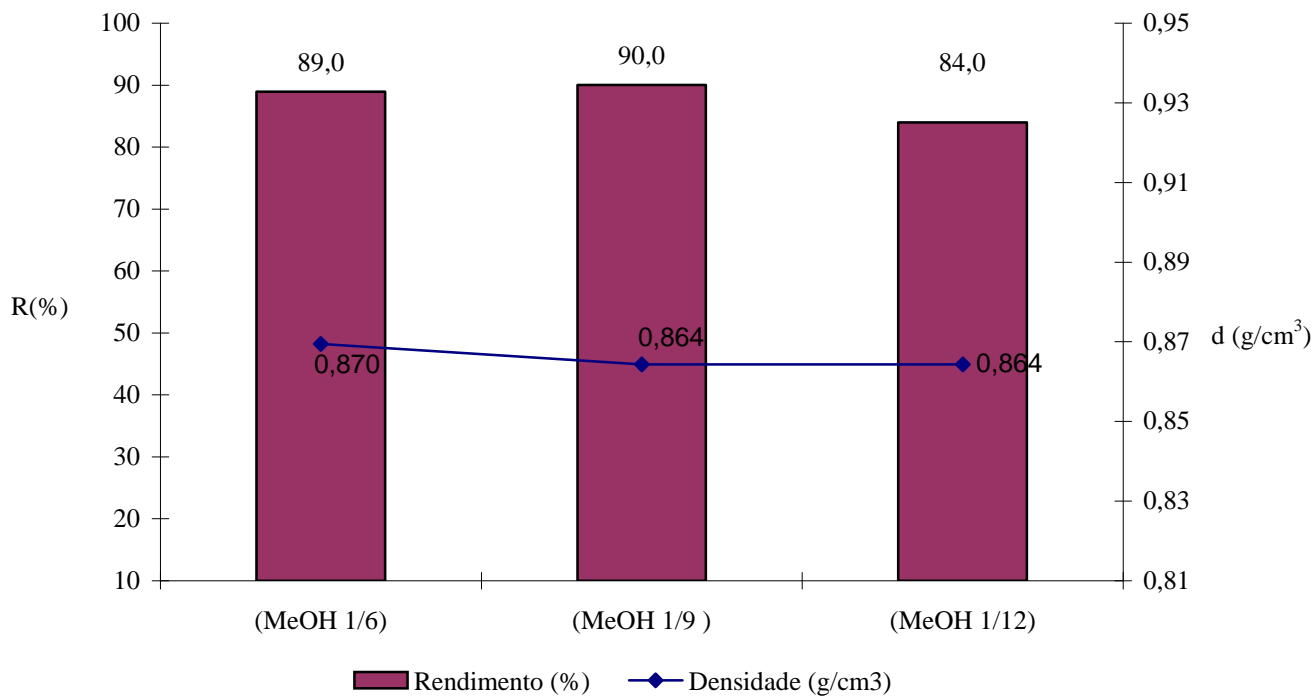


Gráfico 5. Rendimento e qualidade (densidade) de biodiesel metílico obtido da gordura de ucuúba neutralizada e refinada com diferentes proporções de gordura/metanol e catalisador básico 2% a 50 °C.

Para obtenção de um melhor rendimento e qualidade na produção de biodiesel, foi avaliada a síntese de ésteres metílicos (biodiesel) de acordo com os melhores resultados obtidos com catalisadores básicos homogêneos (KOH) e relação molar (metanol), variando agora apenas a temperatura de acordo com o gráfico 6.

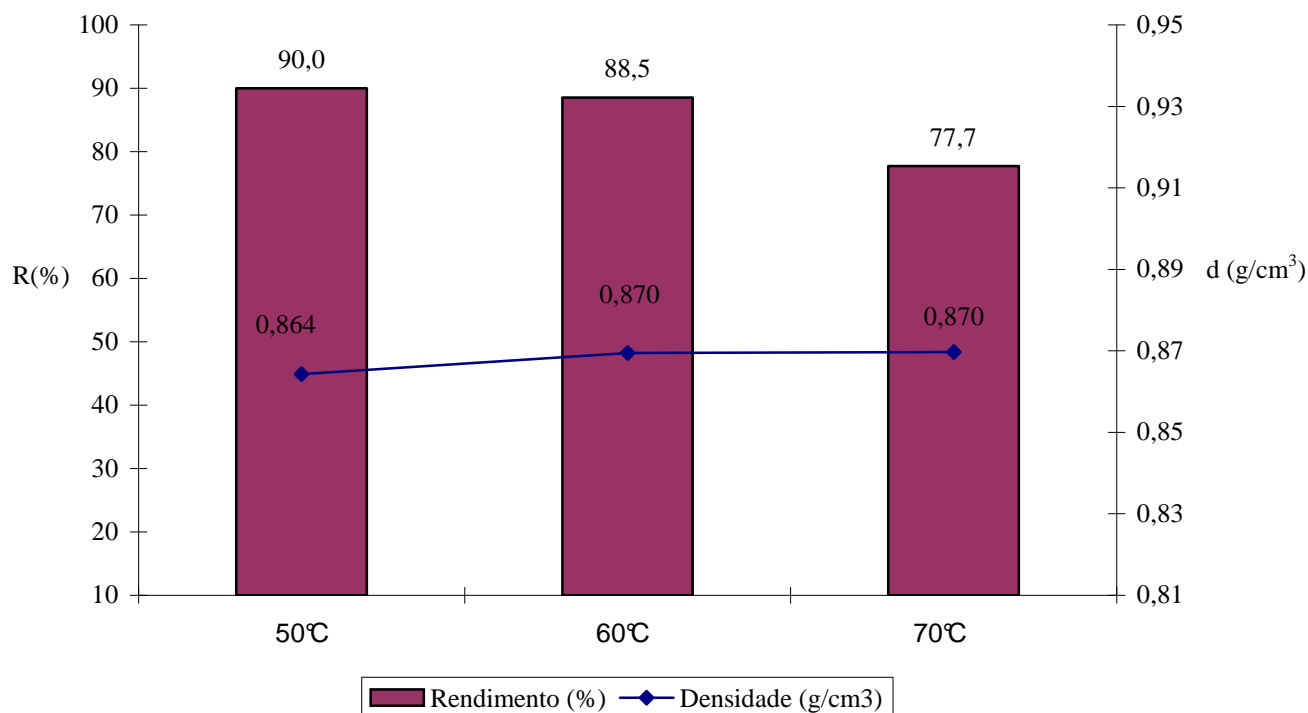


Gráfico 6. Rendimento e qualidade de biodiesel metílico da gordura neutralizada e refinada obtido pela transesterificação por catálise básica com 2% de KOH e relação gordura/metanol 1:9 a diferentes temperaturas.

O melhor resultado foi testado com a temperatura a cima de 50 °C. A gordura de ucuúba tende a solidificar-se abaixo desta temperatura. Portanto não foi possível abaixar a temperatura do ensaio. O rendimento obtido, nas condições mencionadas no gráfico 6, foi bastante satisfatório, quando comparados seus resultados de rendimento e densidade, também foi alcançado uma boa qualidade quando o biodiesel foi analisado por CCD.

A conversão completa da gordura de ucuúba, refinada e neutralizada, teve seus resultados de rendimentos dependendo do tipo de catalisador adotado para a reação de transesterificação.

A catálise básica via etílica é comprovadamente o que oferece melhor segurança (toxicidade), a razão pela qual foi adotada neste experimento, também necessita de menor tempo de reação e baixa temperatura requerida para a conversão, quando comparado à catálise ácida em metanol. Como o metanol é um álcool derivado de petróleo e tóxico, neste projeto, deu-se ênfase à via etílica.

4.6 Resultados da transesterificação da catálise básica da gordura de ucuúba neutralizada e refinada via etílica.

Nos experimento envolvendo a via etílica, isto é, utilizando etanol anidro como álcool, empregou-se também na gordura refinada e neutralizada com índice de acidez 2,32 mg KOH/g de amostra.

Diferentemente da via metílica, nos experimentos com a via etílica não ocorre a separação da fase de biodiesel da fase de glicerina. Nesse caso foi necessária a adição de glicerina na proporção de 25 %, em volume, da quantidade de gordura empregado no experimento, contudo, principalmente pela formação de sabão, devido à reação de saponificação dos ácidos graxos livres, observou-se que a separação das fases é pouco eficiente.

Análise por CCD (figura 14) indicou a partição de biodiesel, glicerina e outros sub-produtos que estava mal distribuída entre as duas fases, diferentemente do que se observou na transesterificação por catálise ácida ou na catálise básica pela via metílica, o tratamento pós-reacional foi realizado tanto na fase superior (biodiesel) como na fase inferior (glicerina). Na fase inferior, após a adição de HCl concentrado até obter um pH próximo de 1, após alguns minutos, conseguiu-se nova separação das fases obtendo-se glicerina com grau de pureza bastante superior e uma fase superior com mono, di e triacilglicerídeos, ácidos graxos livres (majoritário) e ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel).

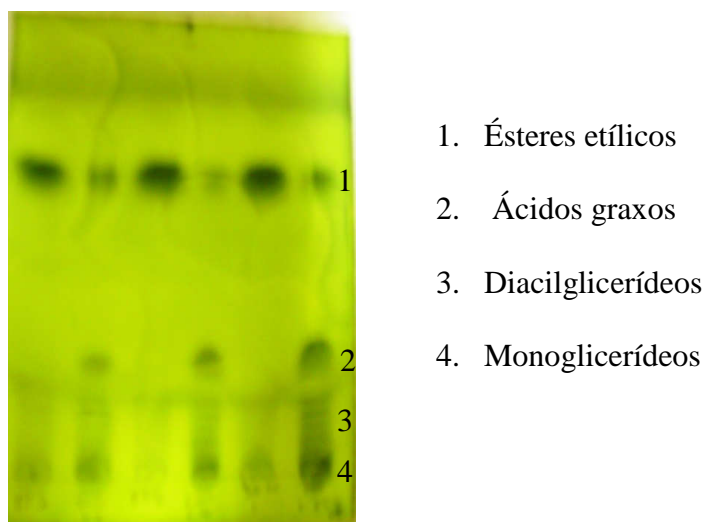


Figura 14. Análise de CCD da glicerina e glicerina tratada em HCl na transesterificação da gordura de ucuúba via etílica.

O teor desses componentes, extraído da fase da glicerina, obtido pela transesterificação por catálise básica e via etílica alcançou em alguns casos 18,4 % de rendimento (tabela 6). Essa mistura é uma importante fonte de produção de biodiesel, porém devido à sua constituição não pode ser convertida em biodiesel por esse processo. Além da catalise ácida, outras formas alternativas de produção envolvendo com reações conhecida (esterificação/transesterificação; transesterificação/esterificação e hidrólise/esterificação).

4.7 Resultados da transesterificação pela catalise básica homogênea via etílica com diferentes catalisadores em proporções de 4 %

Estudou-se o efeito da concentração do catalisador básico, da concentração do álcool e da temperatura (Gráfico 7). Para o biodiesel etílico inicialmente utilizaram-se as razões molares 1:6 a 80 °C por duas horas variando os catalisadores e suas concentrações. Foi utilizado os catalisador NaOH que é o catalisador mais usado industrialmente tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. Além disso foi realizado, em função da necessidade de mais informações sobre essa rota de produção para efeito de comparação, como os resultados obtidos para o biodiesel etílico a partir do KOH e etóxido de sódio, esse último que vem sendo produzindo por eletrólise sem produção de água no processo, que serve como um indicativo da formação de água quando foram utilizados os catalisadores NaOH e KOH.

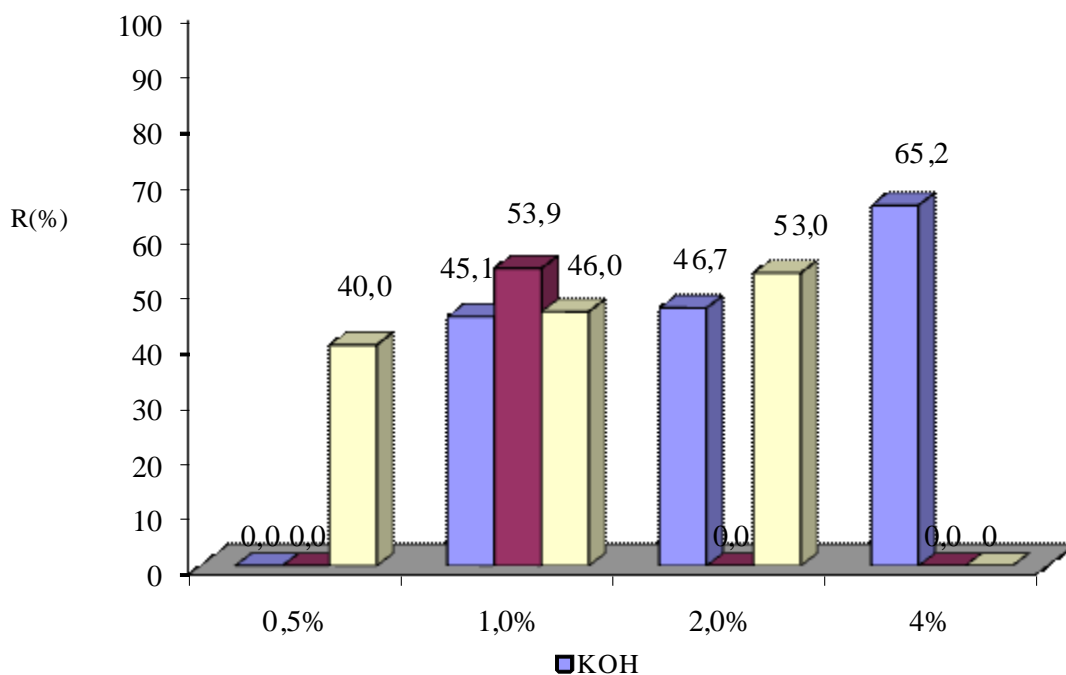


Gráfico 7. Rendimento de biodiesel etílico obtido da gordura de ucuúba neutralizada e refinada pela transesterificação por catálise básica homogênea na razão molar de 1:6 gordura/etanol de 80 °C por 2 h com diferentes catalisadores e suas concentrações.

Nas reações utilizando-se 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 % de NaOH não houve separação de fase (biodiesel/glicerina). O maior rendimento da reação foi de 53,9 % utilizando, sendo que para as concentrações de 0,5 % 2,0 e 4% não houve a formação de ésteres etílicos, nestas condições a saponificação competiu com a transesterificação, devido o elevado teor de catalisador. Nas reações utilizando-se catalisador KOH o melhor rendimento foi de 65,2 % e 53,0 % para o catalisador etóxido de sódio. Esses valores de rendimento são considerados muito baixos quando comparados com outros resultados encontrados nas literaturas. Por esse motivo fez-se necessário um estudo do efeito da relação molar com os mesmo catalisadores nas concentrações otimizadas (Gráfico 8)

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza na preparação do biodiesel etílico um grande excesso de etanol para deslocar o equilíbrio para a formação dos ésteres etílicos. Foi realizado desta forma a produção de biodiesel etílico com o catalisador básico KOH na concentração de 4 % a 80 °C por 2 h, devido ao seu maior rendimento no experimento anterior variando apenas a relação molar.

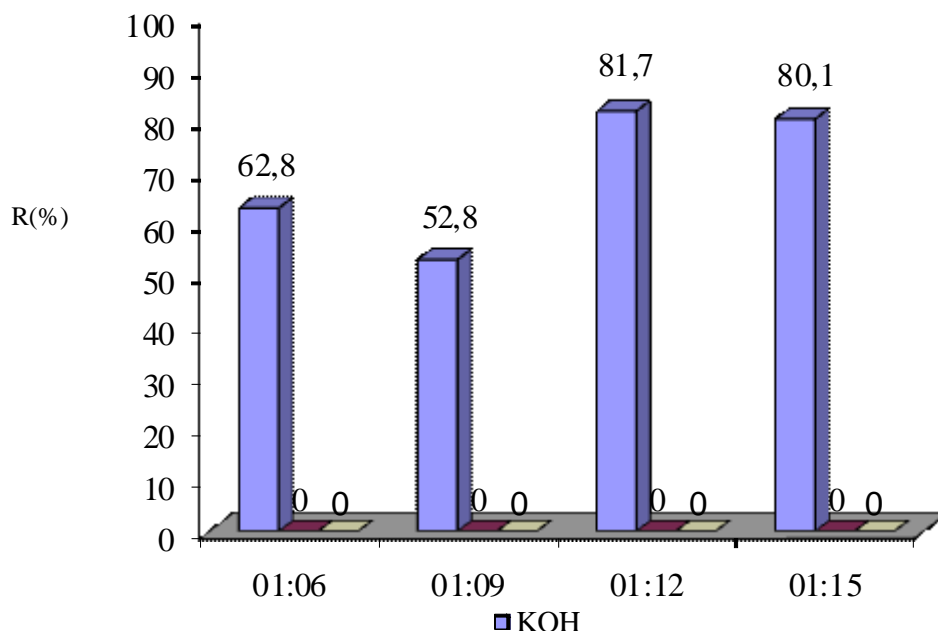


Gráfico 8. Rendimento do biodiesel etílico da gordura de ucuúba refinada e neutralizada por catálise básica (KOH, NaOH e Etóxido de sódio 4 %) e diferentes relações molares de gordura /etanol 1:6,1:12;1 numa temperatura de 80 °C.

Um outro fator importante no estudo da transesterificação da catálise básica foi a relação molar entre o álcool (etanol) e a gordura de ucuúba neutralizada. A grande

maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza na preparação do biodiesel etílico um grande excesso de etanol para deslocar o equilíbrio para a formação dos ésteres etílicos (biodiesel), já que a reação de transesterificação é uma reação reversível. Foram avaliadas as relações molares de 1:6 (excesso de 100 %) até 1:15 (excesso de 400 %), utilizando os catalisadores básicos KOH, NaOH e etóxido de sódio 2 %, esse experimento foi realizado em 80 °C por 2 horas (gráfico 9).

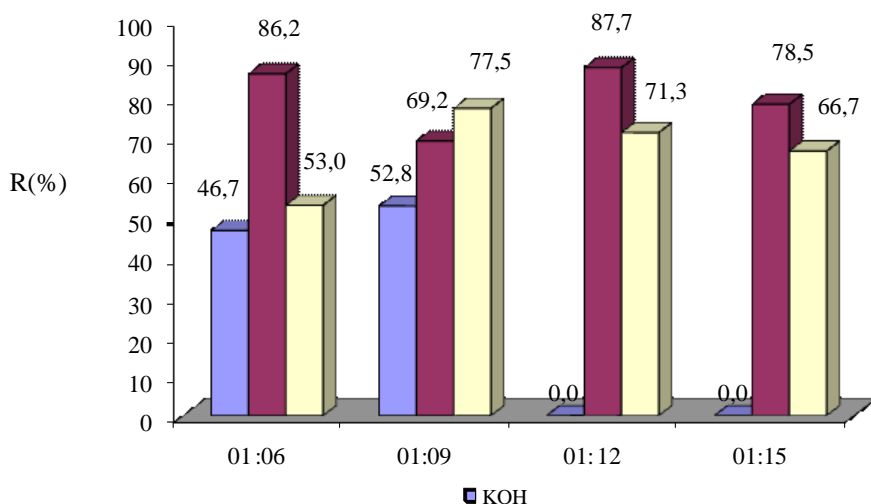


Gráfico 9. Rendimento do biodiesel etílico da gordura de ucuúba refinada e neutralizada pela catálise básica (KOH, NaOH e Etóxido de sódio 2%) e via etílica com diferentes proporções molares de gordura /etanol a 80 °C.

Os resultados obtidos pela catálise básica homogênea com diferentes relações molares gordura/etanol na reação de transesterificação via etílica de acordo com o gráfico 9 resultaram em biodiesel de coloração laranja. Tem alguns casos, o biodiesel apresentou um precipitado, especialmente nos casos do biodiesel com menor rendimento. Os melhores rendimentos alcançados foram de 81,7 %, quando se utilizou relação molar 1:12 com catalisador básico (KOH 4% gráfico 8), 87,7 % quando se utilizou relação molar 1:6 com o catalisador NaOH 2 % e 77,5 % quando foi utilizada a relação molar 1:9 com o catalisador etóxido de sódio a 2 % (Gráfico 9).

4.8 Resultado do efeito da temperatura na reação de transesterificação pela catálise básica via etílica

Outro ponto importante avaliado na transesterificação pela catálise básica pela via etílica, foi o efeito da temperatura. Diferente da via metílica que pode ocorrer à temperatura ambiente (Costa Neto, 1999) a via etílica necessita de temperaturas mais elevadas. Na etanolise da gordura de ucuúba refinada e neutralizada, a reação não ocorre abaixo de 50 °C, pois a gordura é sólida. A reação foi então realizada nas seguintes temperaturas entre 60 e 80 °C, nas seguintes condições otimizadas em experimentos anteriores: razão molar de 1:12 para os catalisadores KOH (4%) ; NaOH (2%) e 1:9 para o catalisador etóxido de sódio (2%). Após 2 horas de reação, os melhores rendimentos do biodiesel etílico, foram alcançados a 80 °C, para todos os catalisadores.

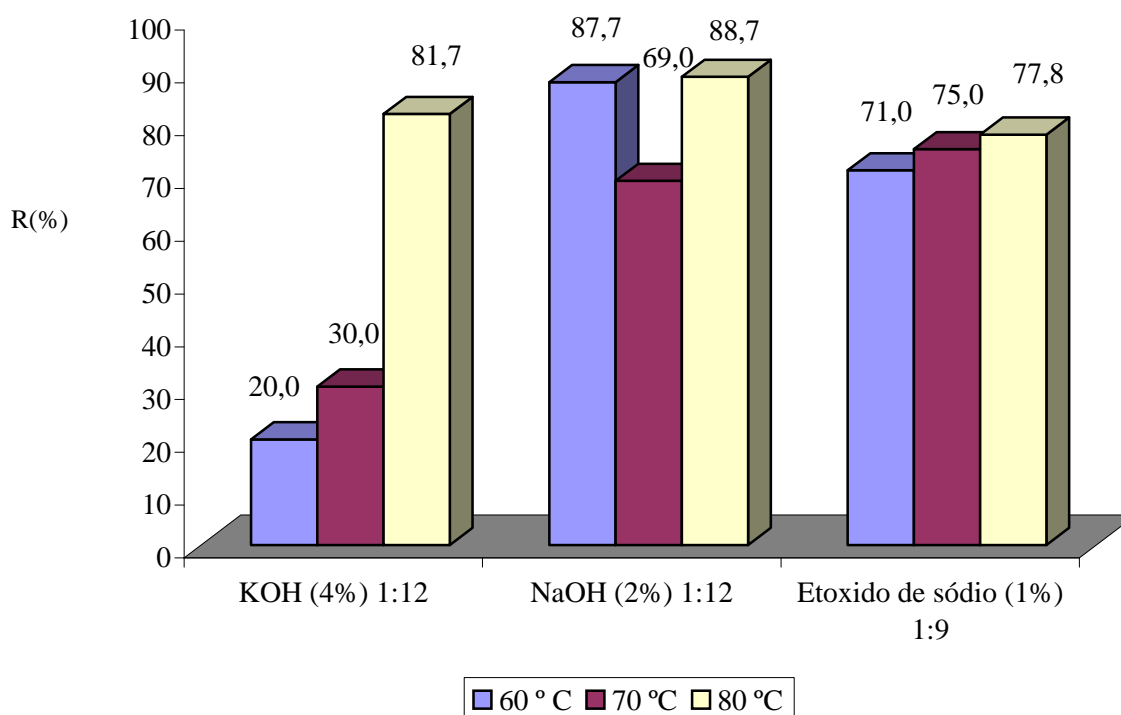


Gráfico 10. Rendimento do biodiesel etílico da gordura de ucuúba refinada e neutralizada por catálise básica pela via etílica, com diferentes proporções molares de gordura /etanol para os catalisadores KOH (4%) e NaOH (2%) e 1:9 e para etóxido de sódio (1 %), a diferentes temperaturas e 2 horas de reação.

A tabela 6 mostra um resumo dos rendimentos máximos e a análise de qualidade pela medida da densidade dos biodieséis obtidos em diferentes condições.

Tabela 6. Rendimento e densidade do biodiesel etílico obtido da gordura de ucuúba refinada e neutralizada obtida com diferentes catalisadores básicos.

Catalisador	relação molar	Fase do biodiesel			Fase da glicerina	
		temp.(°C)	rend (%)	d (g/cm ³)	rend(%)	d(g/cm ³)
1,0 % KOH	1:6	60	45,1	0,9096	26,0	0,9020
2,0 % KOH	1:6	60	46,6	0,9021	24,0	0,9010
4 % KOH	1:6	80	62,8	0,8582	35,3	0,8932
1,0 % KOH	1:9	80	20,0	0,8923	46,1	0,8994
2,0 % KOH	1:9	80	52,8	0,8737	38,4	0,8935
4 % KOH	1:9	80	65,2	0,8695	15,3	0,8931
4 % KOH	1:12	80	81,7	0,8529	18,4	0,9321
4 % KOH	1:15	80	80,1	0,8537	19,0	0,9311
1 % NaOH	1:6	80	53,9	0,8758	25,0	0,9000
1 % NaOH	1:9	60	60,0	0,8707	18,0	0,8915
2 % NaOH	1:9	60	69,2	0,8569	14,0	0,8933
2 % NaOH	1:6	60	86,2	0,8591	12,0	0,8900
2 % NaOH	1:12	60	87,7	0,8547	7,69	0,8792
2 % NaOH	1:15	60	78,5	0,8541	7,9	0,8923
0,5 % EtONa	1:6	80	40,0	0,901	23,0	0,9121
1,0 % EtONa	1:6	80	71,9	0,8582	21,0	0,8933
2,0 % EtONa	1:6	80	82,8	0,8423	13,0	0,8901
2,0 % EtONa	1:9	80	77,5	0,8539	16,9	0,8910
2,0 % EtONa	1:12	80	71,3	0,8587	18,6	0,8922
2,0 % EtONa	1:15	80	66,7	0,8589	19,6	0,8925
2,0 % EtONa	1:6	70	75,9	0,8553	12,3	0,8903
2,0 % EtONa	1:6	60	71,3	0,8562	12,5	0,8922

As três variáveis independentes estudadas (Relação molar óleo/álcool, catalisador e temperatura) do biodiesel mostraram bastante influência na resposta de rendimento em massa. De acordo com os resultados na tabela 6, foi observado que os melhores valores de rendimento, e qualidade (densidade e conversão em análise de CCD) foram obtidos utilizando as condições 1:12 gordura/etanol a 80 °C para o catalisador (KOH a 4%); 1:12 gordura /etanol a 60 °C para o catalisador (NaOH 2%) e 1:6 gordura /etanol a 80 °C para o catalisador (etóxido de sódio 2%).

Os biodieséis de melhor qualidade (com maior conversão de ésteres) foi alcançado com o catalisador etóxido de sódio, que foi gentilmente cedido pela empresa BASF e preparado de forma anidra por eletrólise. Isso indica que as pequenas quantidades de água influem nos rendimento e qualidade de biodiesel obtido pela transesterificação por catálise básica homogênea.

Um grande inconveniente observado, mas que não foi otimizado, foi a perda de gordura observado no processo de neutralização dos ácidos graxos livres, onde houve perda de 40 a 60 %, se incluído o processo de refino, isto é, de remoção do material insaponificável. Essas perdas, especialmente no processo de produção de biodiesel, não podem ocorrer, pois o material removido, principalmente ácidos graxos livres também pode ser convertidos em biodiesel por esterificação por catalise ácida homogênea ou heterogênea.

4.9. Biodiesel obtido da esterificação da gordura de ucuúba sem material insaponificável

A maioria dos óleos e gorduras obtidos das oleaginosas Amazônicas apresentam um alto índice de acidez inviabilizando qualquer tentativa de produção de biodiesel pela catálise básica, que é o processo mais fácil e econômico. Contudo, os ácidos graxos presentes nesses óleos e gorduras também podem ser convertidos em biodiesel por outros processos como por exemplo: a esterificação seguido da transesterificação ou hidrólise seguida de esterificação. Por esse motivo foram estudados esses dois processos, a primeira etapa iniciando pela esterificação dos ácidos graxos livres nos respectivos éteres etílicos empregando o catalisador heterogêneo FeCl_3 (ácido de Lewis). Esses catalisadores somente são capazes de esterificar e não transesterificar triacilglicerídeos de óleos e gorduras. Os procedimentos de esterificação foram avaliados pela diminuição do índice de acidez da gordura, seguido da etapa de transesterificação por catálise básica. Empregou-se a gordura clara refinada (livre de insaponificável) com índice de acidez 11 mg KOH/ g de gordura (Gráfico 11).

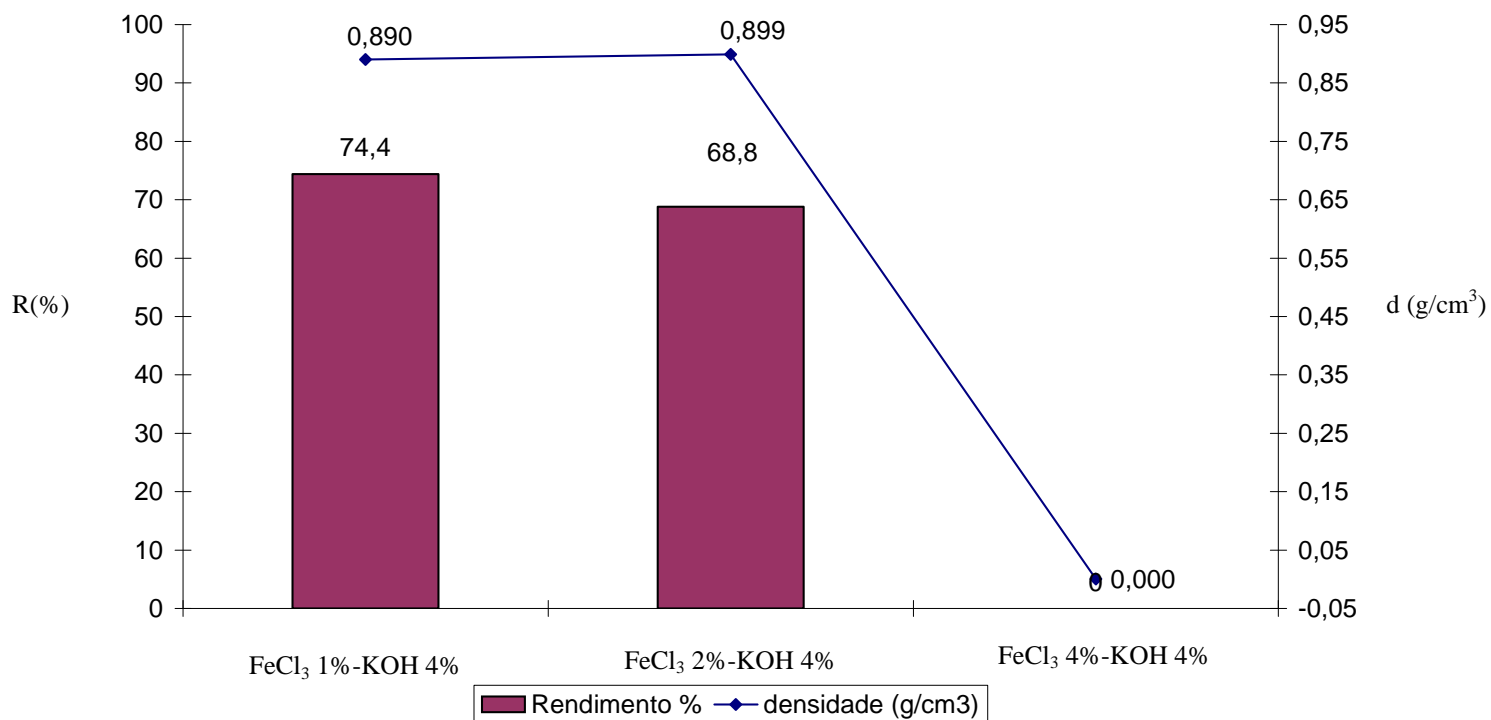


Gráfico 11. Rendimento e qualidade do biodiesel etílico da gordura de ucuúba clara refinada e filtrada pela esterificação com catalisador (FeCl₃) seguido de transesterificação por catálise básica com KOH 4% e relação molar gordura/etanol 1:12.

Os resultados obtidos na esterificação com o catalisador FeCl₃ de acordo com o gráfico 11 não foram satisfatórios. Apresentaram um biodiesel de coloração preta, provavelmente devido à formação de óxido de ferro ou reação do catalisador com traços de material insaponificável da gordura. Foi obtido dessa forma um biodiesel de baixa qualidade e com rendimento máximo de 74,4 %. Verificou-se também nesse experimento que parte do ácido de Lewis remanescente reagia com a base utilizada no processo de transesterificação.

Também foi realizada, a esterificação com o catalisador ácido heterogêneo sulfato férrico Fe₂(SO₄)₃ nas mesmas condições anteriores para o catalisador FeCl₃ empregado-se porém metanol no lugar de etanol pela reconhecida facilidade de conversão (Parente, 1999). Porém o rendimento obtido com catalisador Fe₂(SO₄)₃ foi de 59,3 %, abaixo do valor quando se utilizou o catalisador FeCl₃, também devido a quantidade remanescente do catalisador da primeira etapa presente na gordura quando se transesterificava pela catálise básica, ocorrendo dessa forma, uma reação de neutralização entre o catalisador ácido heterogêneo da esterificação com o catalisador

básico da transesterificação, resultado num baixo rendimento no processo de obtenção de biocombustível (gráfico 12) e um biodiesel de coloração escura.

A dificuldade observada desse processo em duas etapas foi a necessidade de lavagem do produto de reação da primeira etapa, com água quente, para remoção do catalisador. A remoção por filtragem também apresentou resultados insatisfatórios.

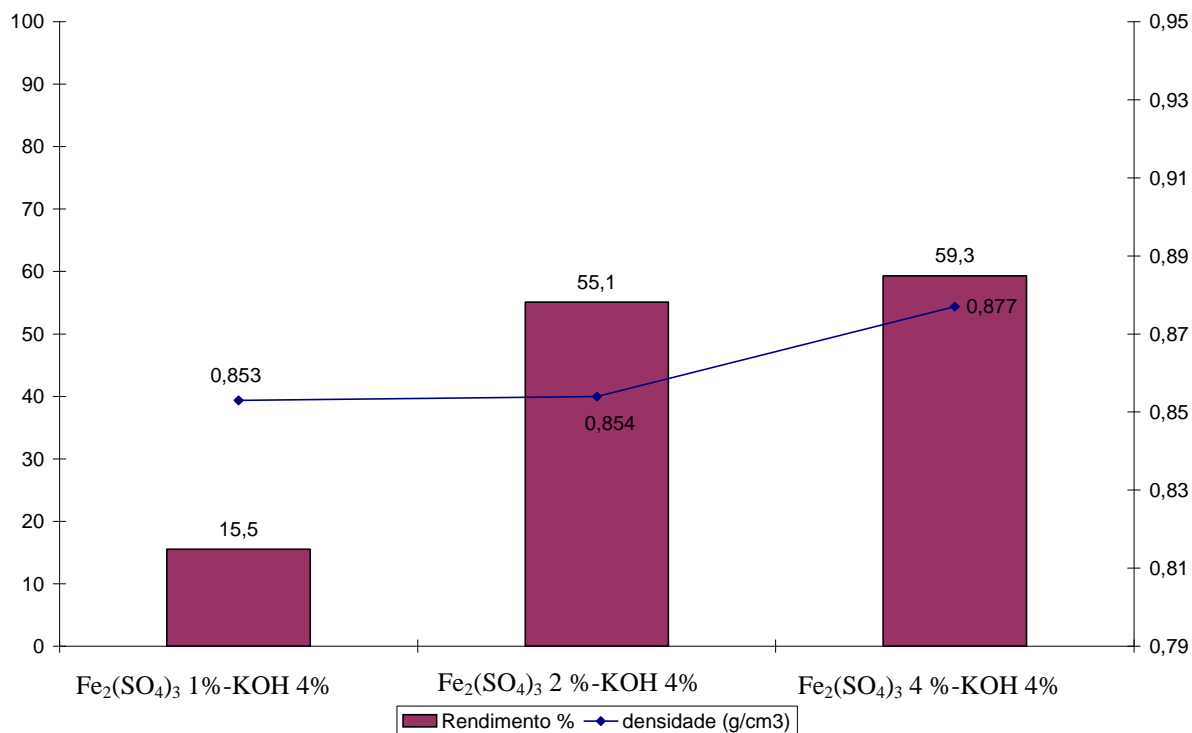


Gráfico 12. Rendimento e qualidade do biodiesel metílico da gordura de ucuúba clara e filtrada pela esterificação com catalisador Fe₂(SO₄)₃ seguido de transesterificação em catálise básica pela via metílica e relação molar 1:12.

Foi realizado o mesmo experimento com o Fe₂(SO₄)₃, em condições semelhantes à anterior, porém pela via etílica e com relação molar 1:9 de gordura/etanol. A etapa de esterificação foi realizada a 90 °C por 4 horas e a transesterificação a 80 °C por 2 horas.

Os resultados obtidos da esterificação/transesterificação via metílica obteve seu melhor rendimento de 59,1 % e densidade de 0,854 g/cm³, um rendimento muito abaixo do esperado. Porém se obteve uma boa conversão de ésteres etílicos. (gráfico 13).

Foi testada também a conversão dessa gordura pela reação em duas etapas (esterificação/transesterificação) pela via etílica. A etapa de esterificação foi realizada a 90 °C por 4 horas e a de esterificação por 80 °C em 2 horas. Foi obtido rendimento (superior até 90,7 %) , mas baixa qualidade (densidade de 0,883 g/cm³). Nesse caso, via etílica, a gordura esterificada foi lavada com água aquecida a 50 °C, e não 100 °C, diminuindo a perda pela solubilização da gordura na fase aquosa. Por esse motivo acredita-se que a via etílica teve um maior rendimento, porem o biodiesel tinha qualidade inferior ao obtido com a via metílica

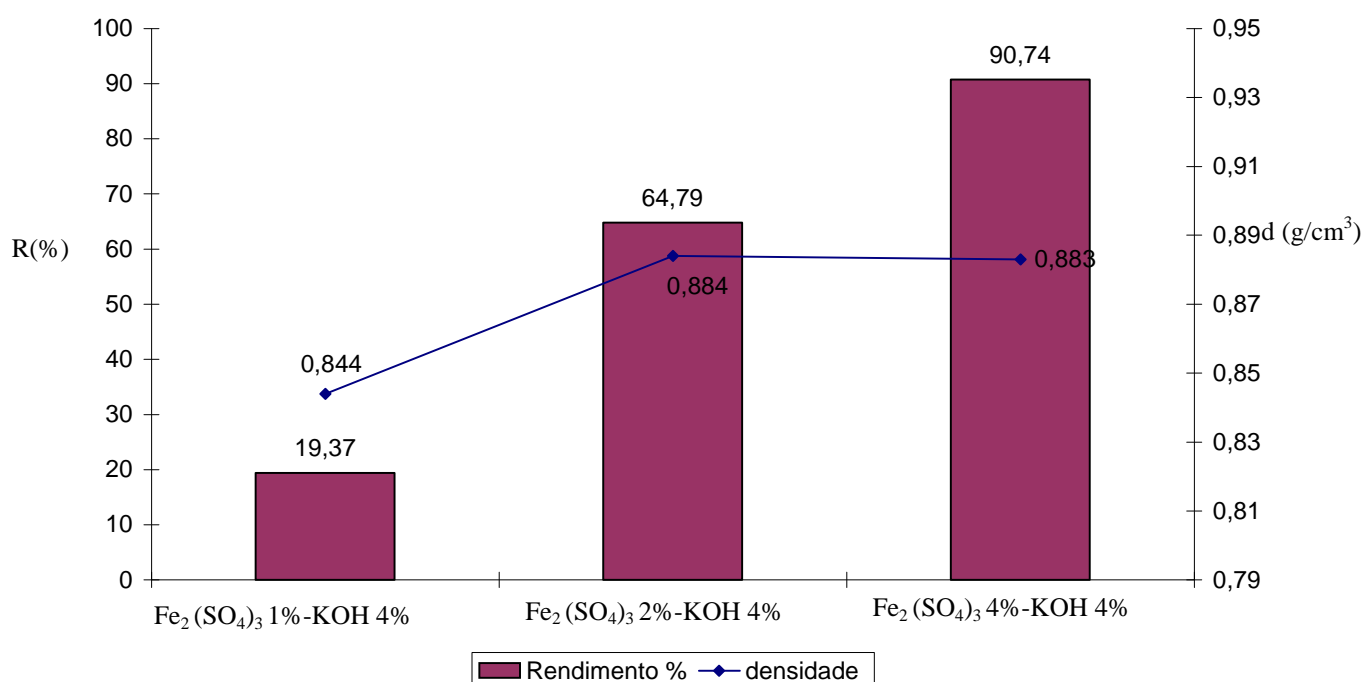


Gráfico 13. Rendimento e qualidade do biodiesel etílico da gordura de ucuúba bruta e filtrada obtida pela esterificação com catalisador Fe₂(SO₄)₃ com diferentes proporções de catalisador de Lewis, seguido de transesterificação por catálise básica KOH (4%) com relação molar gordura etanol 1:9.

4.10. Biodiesel obtido da gordura de ucuúba branca sem material insaponificável em duas etapas (hidrólise seguida de esterificação)

Como na reação de esterificação seguida de transesterificação não se obteve uma boa conversão em biodiesel, foi estudado a produção de biodiesel em duas etapas: a hidrólise total da gordura (mono, di e triacilglicerídeos) na obtenção de ácidos graxos livres e esterificação desses ácidos em biodiesel. De uma forma geral, a produção de biodiesel sofre com a falta de homogeneidade da amostra. Quanto maior o índice de acidez, maior é o teor de ácidos graxos livres e também de mono, di e triacilglicerídeos

em mistura. A reação em duas etapas, hidrólise seguido de esterificação não tem essa dificuldade, pois o material de partida é totalmente convertido em ácidos.

Foi utilizada nesse processo a gordura de ucuúba branca obtida da solução do material insaponificável por decantação após congelamento a 4 °C, por não apresentar traços de material insaponificável. Essa gordura possui índice de acidez de 11 mg KOH/g amostra (Gráfico).

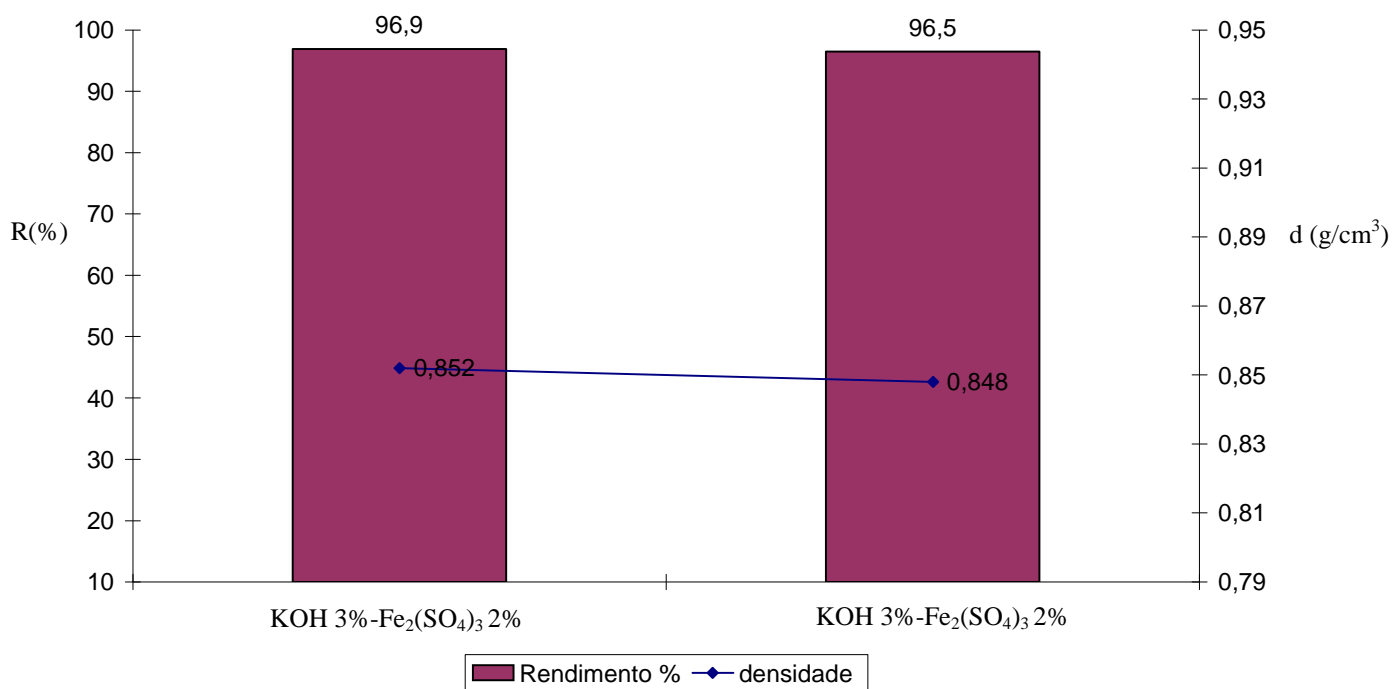


Gráfico 14. Rendimento e qualidade do biodiesel etílico da gordura de ucuúba branca e filtrada hidrolisada com NaOH nas proporções de 3 e 4% em etanol absoluto 1:3 seguido de esterificação com ácido de Lewis Fe₂(SO₄)₃.

A etapa de hidrólise foi realizada com NaOH a 3 e 4 % por 2 horas a 80 °C. Ao final, a produção sofreu uma adição de HCl concentrado para formação dos ácidos graxos livres, que foram então esterificados com etanol, empregado o catalisador ácido Fe₂(SO₄)₃ a 2 % por 4 horas a 90 °C.

Pelo gráfico 14, observou-se claramente melhores rendimentos e biodiesel de melhor qualidade, se comparado ao processo de esterificação e transesterificação. Vale ressaltar que somente foi possível alcançar um biodiesel de qualidade semelhante pela transesterificação pela catalise básica homogênea, quando se empregou o etóxido de sódio isento de água e cedido pela BASF, contudo com rendimento bastante inferior. Além do próprio processo, acredita-se que a seleção da gordura (branca e não clara) também foi responsável por esses resultados, uma vez que essa gordura branca, obtida

pelo processo de congelamento, no processo de refino (remoção de insaponificável), é completamente livre de insaponificável.

Os resultados alcançados demonstraram o grande potencial de biodiesel de oleaginosas Amazônicas por esse processo em duas etapas: hidrólise seguida de esterificação. Apesar de ser um processo mais demorado e envolver uma maior quantidade de reagentes, que pode encarecer o processo, obtendo-se uma quantidade e qualidade de biodiesel bastante superiores. Vale ressaltar que esses processos não foram otimizados ainda. Esses resultados, apesar de superiores, abrem boas perspectivas para produção de biodiesel, a partir de óleos e gorduras de oleaginosas Amazônicas.

4.11 Determinação e identificação estrutural das substâncias isoladas

A gordura de ucuúba bruta e filtrada com índice de acidez 32 mg KOH/g de amostra, apresentou porcentagem entre 3 a 3,5 % de material insaponificável, esse material foi removido com metanol na proporção de 1:2 (V:V) em relação à gordura.

Os constituintes insaponificáveis são importantes sub-produtos na cadeia de óleos vegetais. No processo de extração do óleo de soja são extraídos tocoferóis e fitoesteróides e do óleo de dendê são extraídos tocoferóis e carotenóides.

4.11.1. Elucidação estrutural da fração F-12/14/18

Amostra F-12/14/18 (Esquema 11e 12) foram reunidas após a análise em CCD. Apresentava-se como material sólido amorfo de coloração escura. O espectro de RMN ¹H (espectro 21) dessa substância foi analisado e seus dados tabelados, conforme apresentado na tabela 8. O sinal evidenciou a existência de um anel aromático tri-substituído, pela presença de sinais com deslocamento químico característico 6,80 (d; 8 Hz, 1H), 6,63 (dd; 8,0 e 2 Hz, 1H) e 6,59 (d; 2 Hz, 1H). Análise das constantes de acoplamento nos permite confirmar que dois hidrogênios estão em posição orto e um outro em meta, conforme apresentado na figura 15

Já na região não aromática (espectros ampliados 23 e 24) temos os seguintes deslocamentos químicos: 3,83 (s; O-Me), 3,83 (d; 15 Hz), 3,70 (ddd; 0,5; 7,0 e 14 Hz), 2,71 (dd; 5,0 e 15 Hz), 2,26 (dd; 10,0 e 15,0 Hz) e 0,83 (d; 6,6 Hz). Comparando esses dados com resultados da literatura publicada por Davis *et al* em 2007 (tabela 7), observou-se uma boa correlação, possivelmente devendo ser uma lignana com esqueleto ciclobutânico (figura 15). Suficiente para essa proposta estrutural. Infelizmente devido à pequena quantidade de material isolado, não foi possível obter maiores informações por RMN bidimensionais.

A análise do espectro de RMN ^{13}C (espectro 10) também evidenciou tratar-se de uma substância simétrica, pela presença de um número reduzido de sinais. Observou-se ainda que o material não estava puro. Porém, os sinais na região aromática, são típicos de um anel aromático trissubstituído, dioxigenado nas posições 3 e 4 (figura 15).

A análise dos sinais não-aromáticos, evidenciou a presença de uma metoxila, indicando que trata-se de um anel guaiacílico. Os demais sinais podem ser atribuídos a um esqueleto ciclobutânico, porém simétrico, com as metilas em posição oposta aos anéis aromáticos, em relação ao anel ciclobutânico. Esse tipo de esqueleto é incomum e não foi isolado até o momento de espécies de Miristicaceae.

Tabela 7. RMN ^1H e ^{13}C (CDCl_3 em 500 MHz) F- 12/14/18

Posição	F-12/14/18		Endiandrina A	
	^1H (mult, J Hz, int)	^{13}C	^1H (mult, J Hz, int)	^{13}C
1		134,01		134,3
2	6,58 (d, 1,75; 1H)	111,67	6,73 (d, 2,4; 1H)	111,0
3		146,53		147,4
3-OMe	3,83 (s, 3H)	56,08	3,72 (s, 3H)	55,6
4		143,79		144,8
5	6,80 (d, 8,0; 1H)	114,17	6,77 (d, 8,4; 1H)	115,3
6	6,63 (dd, 8 e 1,75; 1H)	121,94	6,61 (d, 8,4 e 2,4; 1H)	118,6
7	3,83 (d, 15; 1H)	39,42	2,70 (d, 9,0; 1H)	52,5
8	2,71 (dd, 15 e 5; 1H)	39,13	1,71 (m, 1H)	42,7
9	0,82 (d, 6,6; 3H)	16,34	1,12(d, 6,0; 3H)	18,5
1'		134,01		134,3
2'	6,58 (d, 1,75; 1H)	111,67	6,73 (d, 2,4; 1H)	111,0
3'		146,53		147,4
3'-OMe	3,83 (s, 3H)	56,08	3,72 (s, 3H)	55,6
4'		143,79		144,8
5'	6,80 (d, 8,0; 1H)	114,17	6,77 (d, 8,4; 1H)	115,3
6'	6,63 (dd, 8,0 e 1,75; 1H)	121,94	6,61 (d, 8,4 e 2,4; 1H)	118,6
7'	3,70 (ddd; 0,5; 7,0 e 14; 1H)	39,42	2,70 (d, 9,0; 1H)	52,5
8'	2,26 (dd, 15,0 e 10,0; 1H)	39,13	1,71 (m, 1H)	42,7
9'		16,34	1,12(d, 6,0; 3H)	18,5

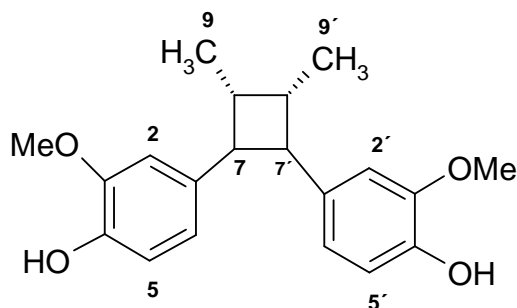


Figura 15. Estrutura proposta para a substância F12/14/18

4.11.2 Elucidação estrutural da fração F23 , F-24 e MPMI

A análise dos espectros de RMN ^1H frações F-23 (espectro 1), F-24(espectro 3), e MPMI (espectro 2), evidenciaram a mesma substância, portanto decidiu-se pela obtenção de espectro apenas da amostra F-24, um cristal branco inodoro.

Para a substância F-24 foram obtidos os espectros mono- e bidimensionais de RMN, numa mistura de CDCl_3 e MeOD. A análise do espectro de RMN ^1H indicou a presença de cinco sinais na região aromática.

Tabela 8. Dados de RMN da F-24 ($\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ em 500 MHz).

Posição	F-24				Hidroxi-galbulina
	^{13}C	δ (m, J e número de H)	COSY	HMBC	δ (m, J e número de H)
1	128,42			2, 7, 7'	
2	110,83	6,53 s 1H		7	6,46 s 1H
3	145,62			3-OMe, 5	
4	143,72			2, 5	
5	116,27	6,26 d (0,5 Hz) 1H			6,18 s 1H
6	133,51			2, 7, 7'	
7	39,18	2,74dd (16 e 4,5 Hz) 1H	8	2, 9	2,66 dd (15,8 e 4,5 Hz) 1H
7	39,18	2,59 dd (16 e 12 Hz) 1H	8	2, 9	2,533 dd (15,5 e 10,8 Hz) 1H
8	35,84	1,66 m 1H	7, 8',9	7, 9'	1,5 m 1H
9	19,53	1,07 d (6,45 Hz) 3 H			1,0 d (6,1 Hz) 3H
1'	138,6			5', 7', 8'	
2'	112,40	6,60 d (2Hz) 1H	6'	6', 7'	6,48 d (2,7 Hz) 1H
3'	147,49			2', 3-OMe	
4'	144,28			2', 5'	
5'	114,60	6,83 d (8 Hz) 1H	6'		6,74 (8 Hz) 1H
6'	122,53	6,63 dd (8 e 2 Hz) 1H	2', 5'		6,56 dd (8 e 2,7 Hz) 1H
7'	54,35	3,313 d (10,5 Hz) 1H	8'	2', 5, 6', 8'	3,28 d (10,3 Hz) 1H
8'	43,83	1,55 m 1H	7', 9'	7, 7', 9, 9'	1,3 m 1H
9'	17,13	0,857 d (6,45 Hz) 3H		7'	0,78 d (6,1 Hz) 3H
3-OMe	55,83	3,85 s 3H	8'	3	3,77 s 3H
3'-OMe	55,91	3,82 s 3H		3'	3,74 s 3H

Os deslocamentos nas regiões de 6,733 (d; 8 Hz, 1H), 6,569 (dd; 8,0 e 2,0 Hz, 1H) 6,539 (d; 2,0 Hz, 1H), 6,534 (s, 1H), 6,154(d; 0,5 Hz, 1H) foram atribuídos a hidrogênios de anéis aromáticos, sendo um anel tri-substituído com acoplamento orto e meta e o outro anel tetra-substituído com acoplamento para. Os deslocamentos em 3,796 e 3,764 como singlete com integração para 3 hidrogênios são característicos de metoxilas aromáticas (O-Me). Os deslocamentos 3,313 (m, 1H), 2,706 (dd; 16,0 e 4,05 Hz, 2H), 2,56(dd; 16,0 e 11,75 Hz, 2H), 1,637 (m, 1H), 1,551 (m, 1H), 1,125 (d; 6,5 Hz, 3H) e 0,905 (d; 6,0 Hz, 3H) foram atribuídos para a cadeia lateral dessa substância com esqueleto ariltetralínico. Comparando esses resultados com os dados da literatura, foi possível identificar como sendo a hidroxigalbulina, já anteriormente isolada de *Virola surinamensis* por Lopes (1997).

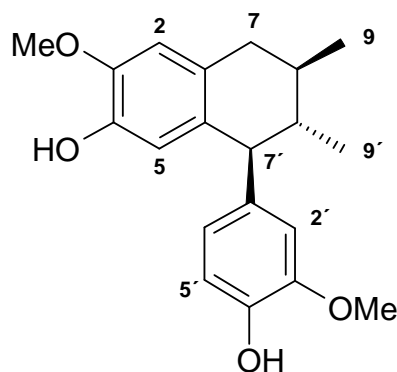


Figura 16. Estrutura da hidroxigalbulina.

Para a confirmação da estrutura foi obtido o espectro de RMN de ^{13}C . A análise do espectro de RMN de ^{13}C também evidenciou trata-se de uma neoligana com esqueleto ariltetralínico com 12 sinais aromáticos, correspondentes a um anel tri-substituído, dioxigenado e outro anel aromático tetrasubstituído dioxigenado. Novamente observou-se a presença de duas metoxilas aromáticas indicando trata-se de dois anéis guaiacílico. Os sinais dos carbonos correspondentes à cadeia lateral também indicam trata-se uma hidroxigalbulina (Figura 16).

Foram obtidos ainda os espectros bidimensionais de COSY, HSQC e HMBC, para a atribuição completa dos hidrogênios e carbonos. Os dados desses espectros foram tabelados e são apresentados na tabela 8.

O espectro de COSY apresentou poucas informações, se comparando aos outros espectros de HSQC e HMBC. Porém, a partir das correlações observadas para a cadeia lateral, especialmente dos acoplamentos de H-8 com H-7, H-9 e H-8' e de H-8' com H-7' e H-9' foi possível fazer a atribuição desses hidrogênios. Com o espectro de HSQC foi possível atribuir todos os carbonos que possuem hidrogênios.

A atribuição final dos demais carbonos e das unidades de metoxilas somente foi possível com a obtenção do espectro de HMBC. Por exemplo, a correlação observada do sinal 6,154 com o sinal de carbono 145,62 ppm desse carbono com os hidrogênios a 3,796 ppm atribuídos a uma metoxilas, permitiram atribuir H-5, C-5, C-3 e os carbonos e hidrogênios da metoxila 3-Ome.

4.11.3. Elucidação estrutural da substância F30/31 A 4

O espectro de RMN ^1H da substância (Espectro 35 e F30/31 A4) evidenciou a existência do anel lactônico pela presença dos sinais 2,56 (t; 7,5 Hz); 4,17 (d; 9,5 Hz); 4,02 (d; 9,0 Hz) e 1,453 (d; 6,0 Hz). Os sinais observados para essa substância, tanto no RMN ^1H como de ^{13}C , foram tabelados e comparados com os dados publicados para o jurenolido, isolado de *Virola surinamesis* (Lopes, 1997).

A estereoquímica relativa de anéis lactônicos de cinco membros já se encontra bem definida na literatura (Vieira *et al*, 1983. Magri *et al*, 1996. Chaves *et al*, 1996 e Chaves *et al*, 1996). Pelo espectro de RMN ^{13}C , é possível estabelecer com segurança a estereoquímica relativa dos substituintes no anel. O deslocamento químico do grupo metílico (C-5) é 13,8 ppm, quando se encontra na posição *cis* em relação ao grupo hidroxílico, enquanto que na posição *trans*, o deslocamento químico observado em 18,0 ppm (C-5). O mesmo efeito de γ -proteção do grupo hidroxila faz com que o carbono C-1' da cadeia alifática apareça no espectro em 23,2 ppm quando *cis*; e em 27,8 ppm, quando em *trans* (figura 16). Dados obtidos a partir de experimentos com reagentes de deslocamentos químicos e de ENO confirmaram essa configuração relativa (Vieira *et al*, 1983. Magri *et al*, 1996. Chaves *et al*, 1996).

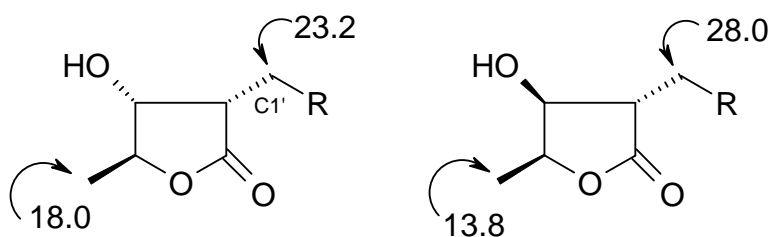
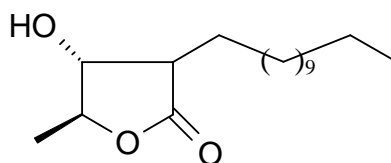


Figura 17. Estereoquímica relativa do anel lactônico (tipo jurenolido C; B: epi-jurenolido C)

O espectro de RMN ^1H da lactona isolada da gordura de ucuúba não apresentou sinais na região aromática e nem a presença de sinais de carbono de prótons olefínicos. O espectro de RMN ^{13}C confirmou a presença de carbonos característicos de anel lactônico e da cadeia alifática com pelo menos 11 carbonos.

Os dados dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C da fração F-30/31 A4 são apresentados na tabela 11. Os sinais 0,879 (t; 6,5 Hz, 3 H), 1,258 (sl; (H)11), 1,452 (s; 3 H) foram atribuídos à cadeia lateral e 1,556-1,781 (m 2H), 1,719-1,781 (m 1H), 4,023 (d 9.5 Hz, 1H) e 4,166 (d 9.5 Hz, 1 H), atribuídos a hidrogênio do anel lactônico. No espectro de RMN ^{13}C a cadeia lateral apresentou 11 carbonos. Já os sinais na região de 178,10; 77,77; 76,50; 49,58 e 14,33 são característicos do anel lactônico. O sinal na região 14,332 confirma a estereoquímica da molécula, segundo a literatura já mencionada (Lopes, 1997).

Os dados obtidos dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C e comparados com os dados da literatura (LOPES, 1997) foi possível identificar F30/31A4 como sendo lactona conforme a figura 18.



lactona

Figura 18. Lactona / F 30/31 A 4

Novamente como não foi possível obter o espectro de massa (de alta resolução) para essa substância, o número de carbono metilênicos pode estar errado. O espectro de RMN de ^{13}C apresentou nove sinais correspondente a metilênicos ($\delta \sim 9$ ppm), porém podem haver sinais não resolvidos.

Essa substância também foi isolada anteriormente por Lopes (1997) da folhas de plântulas de *V. surinamensis*.

Tabela 9. Comparação dos sinais das da substancia F30/31 A 4 comparada com a lactona.

F30/31 A 4			Lactona	
CDCl ₃ em 500 MHz			CDCl ₃ em 200 MHz	
RMN ¹ H □	(J Hz)	RMN ¹³ C □	RMN ¹ H □	(J Hz)
0,879	t (6,5) 3 H	178,10	0,86	t (6,6) 3H
1,258	sl (CH ₂)11 H	77,77	1,20	sl (CH ₂)n
1,452	s 3 H	76,50	1,27	d (6,5) 3H
1,671-1,556	m 2 H	49,58	1,4-1,5	m (2H H-1')
1,781-1,721	m 1 H	32,15	2,4-2,5	m (1H H- 2')
4,023	d (10) 1H	29,959	4,1-4,2	m (1H H-3)
4,166	d (10) 1 H	29,918	4,45	q (6,6) 1H H-4
		29,907		
		29,885		
		29,878		
		29,867		
		29,830		
		29,614		
		29,581		
		24,275		
		24,074		
		22,913		
		14,332		

4. 11.4. Elucidação estrutural da fração F-40.

A substância F-40 isolada como um sólido amorfo com coloração escura, não apresentou elevado grau de pureza, mas seus espectros de RMN ^1H e de ^{13}C foram obtidos. Observou-se um número reduzido de sinais e característico de neolignanas, o que indicou tratar-se de uma substância simétrica.

Os dados de RMN ^1H , para F-40 foram analisados e tabelados (tabela 11) obtidos para a neolignana F-40, apresentou no RMN ^1H três sinais na região aromática: 6,82 (d; 8 Hz, 2H), 6,61 (d; 2 Hz, 2H) e 6,52 (dd; 8 e 2 Hz, 2H). Esse resultado confirma um anel aromático tri-substituído, dioxigenado com acoplamentos de hidrogênios do tipo orto e meta. Na região não aromática observou-se os seguintes deslocamentos 3,86 (s; O-Me, 3H), 2,73 (dd; 13,5 e 5,0 Hz, 2H), 2,29 (dd; 13,5 e 9,0 Hz, 2H), 1,74 (m; 4,0 Hz, 2 H) e 0,82 (d; 6,6 Hz, 6H). A análise do espectro de RMN ^{13}C também indicou que trata-se de uma substância simétrica, pois apenas 10 sinais foram observados seis correspondente aos carbonos aromáticos de um anel tri-substituído e dioxigenado. Um sinal a 55,7 ppm foi identificado como sendo de uma metoxila aromática, indicando tratar-se de um anel do tipo guaiacila.

Os valores de deslocamento químico de RMN ^1H e ^{13}C , comparado com a literatura (Wang.Q. *et al*,2006) permitiu identificar a substância F-40 como sendo o ácido meso-dihidroguaiarético (figura 20),

Tabela 10. Comparação do RMN ^1H e ^{13}C da F-40 e do ácido meso-dihidroguaiarético

OLUT-40		Ácido meso-dihidroguaiarético	
δ (m, J e número de H)	^{13}C	δ (m, J e número de H)	^{13}C
6,82 d (8) 2H	146,20	6,82d (8,4) 2H	146,52
6,56 dd (8 e 2) 2H	143,50	6,65d (8,4) 2H	143,74
6,61 d (2) 2H	133,60	6,61d (1,8) 2H	133,96
3,86s (O - Me) 6H	121,60	3,86s (O - Me) 6H	122,05
2,73 dd (13,5 e 5) 2H	113,80	2,73dd (13,5 e 5,1) 2H	114,08
2,29 dd (13,5 e 9) 2H	111,20	2,28dd (13,5 e 9,6) 2H	111,67
1,73 m (4) 2H	55,70	1,74m 2H	56,03
0,82 d (6,6) 6H	41,10	0,82d (6,3) 6H	39,35
	37,40		39,07
	13,8		16,04

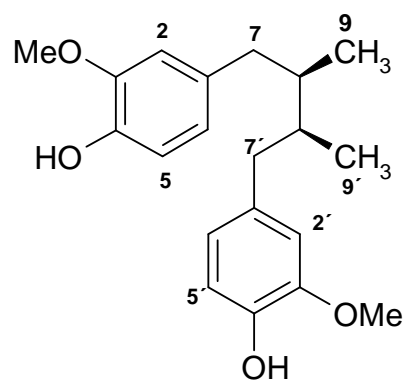


Figura 20. F-40/Ácido meso-dihidroguaiarético.

5. CONCLUSÃO

A utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro, inclusive nas comunidades isoladas do interior do Estado do Amazonas. De uma forma geral, o uso de biodiesel, apresenta vantagens ambientais ao meio-ambiente com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental. Para o Brasil, é também uma fonte estratégica de energia renovável, pois substitui o diesel de petróleo que ainda é importado, gerando um déficit na balança comercial do país. No contexto amazônico, além de todas essas vantagens é uma solução energética para as comunidades isoladas, pois permite o acesso à energia elétrica em localidades distantes dos centros geradores de energia elétrica, com baixo impacto sobre a preservação da floresta e constitui-se ainda numa importante fonte de renda para as suas comunidades.

A ucuúba, *Virola surinamensis* Warb (Myristicaceae), é uma das principais oleaginosas da Amazônia com grande potencial de produção de biodiesel pelo seu alto teor de óleo e baixo valor de mercado, o que possibilita o seu emprego na produção de um biocombustível com valor competitivo. Nessa região, esse óleo é conhecido por gordura ou sebo de ucuúba.

A gordura de ucuúba estudada nesse trabalho foi extraída na Comunidade do Roque, localizada na Reserva Extrativista do Juruá, próxima à cidade de Caraoari (AM); num projeto de cooperação técnica e científica que visa implantar usinas extratoras de óleo e de produção de biodiesel em comunidades isoladas do Amazonas. Por esse motivo, a qualidade e as características dessa gordura, também estão associadas ao processo de produção e às limitações existentes nessa comunidade.

Os estudos iniciais apontaram para uma gordura com composição de cadeia graxa composta principalmente de ácidos graxos saturados e de cadeia curta, como o ácido láurico (C 12:0) e mirístico (C 14:0), respectivamente 52 e 27 %. Esses resultados estão de acordo com outros estudos já publicados para a espécie.

Verificou-se ainda que a gordura de ucuúba possui índice de acidez elevado, superior a 13 mg KOH/g óleo, portanto inviável para ser empregada na produção de biodiesel pela transesterificação com catalisadores básicos, atualmente a via mais utilizada nos processos industriais de produção de biodiesel no Brasil e no mundo, pelos seus custos de produção.

Conseqüentemente inicialmente verificou-se a viabilidade da transesterificação pela catálise ácida, pela via metálica, mas que resultou em baixos rendimentos, devido à grande presença de material insaponificável nessa gordura, superior a 3 % em peso.

Realizou-se então a extração de material insaponificável, empregando um método clássico e simples de separação, a partição líquido-líquido, para possibilitar a replicação do processo na Comunidade do Roque. Análises por cromatografia em camada delgada indicaram que foi possível reduzir drasticamente a quantidade de insaponificáveis na amostras. Essa amostra, denominada gordura sem insaponificáveis, foi neutralizada também por um processo simples e empregado na neutralização de óleos e gorduras; a lavagem do óleo ou gordura com uma solução alcalina. Resultou em uma amostra denominada gordura de ucúba sem insaponificáveis e neutralizada. Foi possível neutralizar a gordura para atingir um índice de acidez inferior a 2,0 mg KOH / g de óleo, apropriada para a síntese de biodiesel pela transesterificação por catálise básica homogênea.

Nesses estudos, avaliou-se principalmente a via etílica, que é pouco estudada, mas por ser a mais apropriada para ser empregada em sistemas isolados, pela possibilidade de produção de etanol, tanto a partir de cana-de-açúcar como de outras espécies como a mandioca. Foram estudados três diferentes catalisadores básicos, NaOH, KOH e etóxido de sódio (isento de água fornecido pela empresa BASF), e as melhores condições reacionais para a obtenção de biodiesel etílico de ucúba foram alcançadas com o catalisador NaOH a 1 % em peso e um excesso molar de etanol em relação à gordura de 9:1, por 2 horas a 60° C, obtendo-se um rendimento mássico de 86,6 %. Essas condições podem ainda ser otimizadas, principalmente para a melhoria da qualidade do biodiesel obtido, principalmente no que se refere a conversão de ésteres.

Contudo, considerando que o processo de neutralização envolve grandes perdas de material, na forma de sabões, que pode resultar em biodiesel, foi avaliada a síntese de biodiesel por um processo em duas etapas: a primeira de esterificação dos ácidos graxos livres presentes, seguido de transesterificação de tri-, di- e monoacilglicerídeos, tanto pela via etílica e metálica, utilizando uma gordura com índice de acidez superior a 30 mg KOH/g óleo. As melhores condições obtidas foram empregando o catalisador ácido heterogêneo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2 % por 4 horas a 80 °C, na primeira etapa e KOH a 4% na segunda etapa por 2 horas a 60° C, pela via etílica; com relação molar 1:9 (gordura/etanol); obtendo-se um rendimento final de 90,7 %. Esse resultado foi bastante interessante, pois apesar de aumentar o número de etapas foi possível utilizar a gordura com índice de acidez mais elevado.

Um outro processo de produção de biodiesel estudado foi um processo também de duas etapas, a primeira envolvendo a hidrólise dos acilglicerídeos presentes, seguida da esterificação dos ácidos graxos livres resultantes. Foi possível alcançar um rendimento mássico de 96,9 %. As condições empregadas foram: primeira etapa com catalisador básico KOH a 4 % por 2 horas a 90° C e segunda etapa com catalisador ácido heterogêneo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2%, por 4 horas a 90 °C. Ambas as etapas utilizaram como relação molar 1:12 (gordura:etanol). Esse processo mostrou-se bastante promissor, devido ao elevado rendimento alcançado e redução do tempo global de produção. A otimização do processo de produção de biodiesel, a partir da gordura de ucuúba poderá propiciar uma nova fonte de energia para as comunidades isoladas do interior do estado.

Com o intuito de agregar valor à cadeia produtiva da gordura de ucuúba e de produção de biodiesel, a partir dessa gordura, foi estudada a composição da fração insaponificável dessa gordura. O fracionamento fitoquímico, por diferentes técnicas cromatográficas, permitiu o isolamento de cinco substâncias. Com o emprego de Ressonância Magnética Nuclear a 500 MHz foi possível, até o momento, identificar quatro delas: duas neolignanas (hidroxi-galbulina e o ácido meso-dihidroguaiaurético) e duas lactonas do tipo juranolidos.

Foi possível isolar a neolignana hidroxi-galbulina em grande quantidade (escala de gramas) e considerando o seu potencial antioxidante indicado em ensaios antioxidantes, existe um grande potencial de aplicação dessa substância e de valorização dessa gordura, semelhantemente como ocorre com outras substâncias isoladas de óleos comerciais (soja, dendê).

Todos esses resultados indicam a importância do estudo químico dos óleos vegetais amazônicos, como forma a agregar valor a essas espécies nativas, resultando em alternativas reais de geração de renda e melhoria de qualidade de vida das populações do interior do Estado do Amazonas, sem colocar em risco a preservação da floresta.

6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. Resolução No. 42. Disponível em: <<http://www.anp.org.br>>. Acesso em: maio de 2007.

ANGELO, H.; BRASIL, A. A.; SANTOS, J. (2001). Madeira tropicais: análises econômicas das principais espécies florestais exportadas. *Acta Amazônica*, v. 31, n. 2, p.237-248.

AOAC (2000) . Official Methods of Analysis of AOAC International. Editor Horwitz, W. AOAC International, Maryland, EUA, 17 edição, 2 volumes.

ARAÚJO, C. N. L.; MAIA, G. A.; NUNES, R. de P.; GUEDES, Z. B de L.; MONTEIROS, J. C. S.; Caracterização de doze genótipos de girassol (*Hellinathus annuus L.*) obtidos sob condições climáticas do estado do Ceará. *Pesquisas Agropecuária Brasileira*, v. 29, n.6, p.901-906, Brasília-DF, 1994.

AYRES, D. C.; LOIKE, J. D. (1990). Lignans Chemical biological and clinical properties. Cambridge: University of Cambridge, 402 p.

BARATA, L.E.S., SANTOS, L.S., FERRI, P. H., PHILLIPSON, J.D., PAINE, A. & CROFT, S.L. (2000). Anti-leishmanicidal activity of neolignans from *Virola* species and synthetic analogues. *Phytochemistry* v. 55, p. 589-595.

BARTHOLOMEW, D. (1981). Vegetable oil fuel. *Journal of American Oil Chemists, Society*, v. 58, p. 288.

CASTRO, H. F; Mendes, A. A.; Santos, J. C. et al. (2005). Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, 27: 146-156.

CAVALCANTE, P. B. (1996). Frutas comestíveis da Amazônia; coleção Adolfo Ducke, 6 edição, Belém Pará.

CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (2006). (coord.): Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Piracicaba: ESALQ. p. 193 – 225.

COSTA NETO, P. R (2002). Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja. (Tese de Doutorado) Departamento de Química: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas- UFSC. 123 p.

CHAVEZ, M. H. e ROQUE, N. F. (1996). Acetogenins from *Porcelia macrocapa*: Stereochemical determination of 2-Alkyl-3-Hydroxy-4-Methyl- γ -Lactones by ¹³C NMR Spectroscopy. *Phytochem.* 440, 523.

CHAVEZ, M. H. (1996). Estudo químico da *Porcelia macrocapa* (Warm.). R. E Fries (Annonaceae)- Tese de Doutorado- Universidade de São Paulo, S. P. 158p.

CLARK, S. J.; GGNER, L.; SCHOROCH, M. D.; PIENNAAR, P. G. (1984). Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. *Journal of American Oil Chemists' Society*. v. 61, n. 10, p. 1632-1638.

COSTA NETO, P. R.; LUCIANO F. S.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. (2000). *Química Nova*, 23, 531.

COUNG, N. M.; TAYLOR, W. C e SUNG, T. V. (2006). A New Cyclobutane Lignan From *Cinnamomum Balansea*. *Natural Product Letter*. vol 15, p.331-338.

DANTAS, M. B. (2006). Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, João Pessoa, PB.

DAVIS, R. A. CARROLL, A. R. DUFFY, S. AVERY, V. M. GUYMER, G. P. FORSTER, P. I. E QUINN, R.J. (2007). Endiandrin A, a Potent Glucocorticoid Receptor Binder Isolated from the Australian Plant. *Journal of Natural Products*, Vol. 70, No. 7. p. 1118-1121.

DUFEK, E. J.; BUTTERFIELD, O. R.; FRANKEL, E. N (1972). Esterification and transesterification of 9(10)- carboxystearic acid and its methyl esters: Kinetic studies of American oil Chemists' Society, v. 49, n. 5, p. 302-319.

DE CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L.; (2004.). *Química Nova*, 27, 146.

DI STASI, L C. (1996). Plantas Medicinais: arte e ciências. Um Guia de Estudo Interdisciplinar. São Paulo. Editora UNESP, pg 230.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 63, n. 10, p. 1375-1380.

FREIRE, R. M. M. (2001). Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M.P. de; LIMA, E.F. O. Agronegócio da mamona no Brasil. Comunicação para transferência de tecnologia, p. 295-335.

FREUDENBERG, K.; WEINGES, K. (1961). Systematik und Nomenclatur der Lignane. *Tetrahedron*, v. 5, p. 459-503.

GIOIELLI, L. A. (1998). Interesterificação de óleos e gorduras. *Engenharia de Alimentos*, v. 4, p. 22-24.

GOTTLIEB, O. R.; (1974). Lignans and neolignans. *Revista Latinoamericana de Química* v 5: n. 1.

GOTTLIEB. O. R.; YOSHIDA, M. (1984). Lignóides, com atenção especial à química das neolignanas. *Química Nova*, v.7, p.250-273.

GOTTLIEB, O. R. (1984). Micromolecular evolution systematics and ecology, an essay into a novel botanical discipline, Heidelberg, Springer, p. 170.

KATO, M. J.; YOSHIDA, M.; GOTTLIEB, O. R. (1990). Lignóides and Erylakanones from fruts of *Virola elongata*, *Phytochemistry*, v. 26, p. 283,

KATO, M. J.; YOSHIDA, M.; GOTTLIEB, O. R. (1986). Neolignas from Fruts of *Virola elongata*. *Phytochemistry*, v. 12, n. 141, p83-90.

LEWIS, N. G.; KATO, M. J., LOPES, N. P. E DAVIN, L. B.(1995). Lignans: Diversity, Biosynthesis and Function. In: Seidl, P. R., Gottlieb, O. R. E Kaplan, M. A. Ed. – Chemistry of the Amazon, ACS, Washington, p. 135.

LISBOA, P. L. B. (1990). Considerações Sobre a Anatomia de Madeira e a Filogenia do Gênero *Iryanthera* (Myristicaceae) *Ciências Cultural*. V, 42, p.70.

LOPES, N. P. (1997). Metabólitos Secundários de *Virola Surinamensis* (ROL) Warb. (Myristicaceae). (Tese de Doutorado) Instituto de Quimica. Universidade de São Paulo - USP. 137p.

LOPES, N. P.; FRAÇA, S. C.; PEREIRA, A. M. S.; MAIA, G. S.; KATO, M. J.; CAVALHEIRO, A. J. GOTTLIEB, O. R and YOSHIDA. (1994). Anovel Butenolides From Seedling and Micropagated Leaves of *Virola Surinamesis*. *Phytochemistry* vol 43, p. 1089.

LOPES, N. P; KATO, M. J.; YOSHIDA, M.; ANDRADE, E. H. A. MAIA J. G. S. M. (1999). Cicardian and seasonal variation of componets in essential oil from *Virola surinamensi* leaves. *Phytochemistry*, 42, 1254.

LOPES, N. P.;BLUMENTHAL, E. E. A.; CAVALHEIRO, A. J. KATO, M and YOSHIDA. (1996). Lignasn Lactones and Propiophenones of *Virola surinamensis*. *Phytochemistry* 43.1089,

LOPES, L. M.; YOSHIDA, M.; GOTTLIEB, O. R. (1990). Further Lignoids from *Virola sebifera*. *Phytochemistry*, v. 23, p.2647-2652,.

LORENZI, H., Souza, H. M., Cerqueira; L. S. C.; *et al.* (2004). *Palmeiras Brasileiras e exóticas cultivadas*. Instituto Plantarum, Nova Odessa, SP, p. 44.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. (2004). “Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais”. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, n. 32, p. 38-46.

MA, F.; HANNA, M. A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresourc. Technology* . Vol70, p.1.

MAGRI, F. M. M., KATO, M. J. e YOSHIDA, M. (1996). Butanolides and Neolignas from the Fruts of *Iruanthera paraensis* Huber. *Phytochem*. 43, 669.

MALACRIDA, C. R. (2003). Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. *Braz. J. Food Technol.* São Paulo, v.6, n.2, p. 245-249.

METZGER, O. J. (2001). Organic reactions without organic and oils and fats as renewable raw materials for the chemists industry. *Chemosphere*, v. 43, p.83-87.

MIRANDA, I.P.A; Rabelo, A.; Bueno, C.R. et al. (2001). Frutos de Palmeiras da Amazônia. MCT/INPA. Manaus-AM. p 7-8.

MORETTO, E.; FETT, R. (1989). Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Rio de Janeiro: Varela.

MORITA, T.; Assumpção, R.M.V.; (1998). Manual de soluções, reagentes e solventes – Padronização, preparação e purificação. Edgard Blucher LTDA. São Paulo, SP. P 629.

MOREIRA, J.C.; Mello, E. M. K.; Barbosa, C.C.; Souza, R. C. M.; Paiva, J.A.C.; Souza, I. M.; Santos, J. R.; Shimabukuro, Y. E.; Duarte V. Mapeamento Automatizado do Desflorestamento da Amazônia, (2002). Anais em CD ROM, categoria Meio Ambiente, publicação no.1549, Gisbrasil 2002.Curitiba, PR p 230.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIM, S.; AMROGINSK, C.; (2004). *Ciências e Tecnologia de Alimentos*, vol 24, p. 178.

OLIVEIRA, A. M. F. et al. (1986). Agentes destruidores de madeira. In: LEPAGE, E. S. (Coord). Manual de preservação de madeiras. São Paulo: IPT, v.1. p.99-279.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A K.; WILHELM, H. M. (2003). Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotechnology Ciência e Desenvolvimento*, v. 26, p. 28-37.

PANTOJA, N. V.; Regiani, A. M.; (2006). Estudo do fruto do tucumã para obtenção de óleo e síntese de biodiesel. Livro de Resumos da 29ª. Reunião da Sociedade Brasileira de Química.

PAULA, A, V.; URIOSTE, D.; SANTOS, C. J.; de CASTRO, H. F.;(2007) *J. Cheicamical Technogyl Biotechnology*. vol 82, p. 281.

ROCHA, B.R.P; Silva, I.M. O; Mello, A. F. (Or). (1998). O futuro da Amazônia – Dilemas, Oportunidades e Desafios no Limiar do Século XXI. Universitária UFPA, Belém, PA, p 87 - 98.

RODRIGUES, W. A. (1980). Revisão Taxonômica das Espécies de *Virola Aublet* (Myristicaceae) do Brasil, *Acta Amazônica*, vol, 10, p.1.

RIBEIRO, J.E.L.S., et al (1999). Flora da Reserva Ducke: Guia de Identificação da Plantas de Uma Floresta de Terra-Firme Na Amazônia Central, Manaus, INPA/DFID. p.799.

SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. (2006). Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal. Vol 8. p 25-29.

SCULTS, R. E. (1973). Evolution of the identification of the Myristicaceae Hallucinogens of South America. Journal Ethnopharmacology. vol.1, p.211.

SCHUCHARDT, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a review. Journal of the Brazilian Chemical Society, 9: 199-210.

SIMÕES, C. M. O.; SKHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A e PETROVICK, P. R (2004). *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5ed. Porto Alegre/Florianópolis: editora da UFRGS/Editora da UFSC.

STREITWIESERS, A. HEATHCOCK, C. H. KOSWER, E. M. (1992). Introduction to Organic Chemistry, 4^a edição. Macmillan, New York ed., Macmillan.

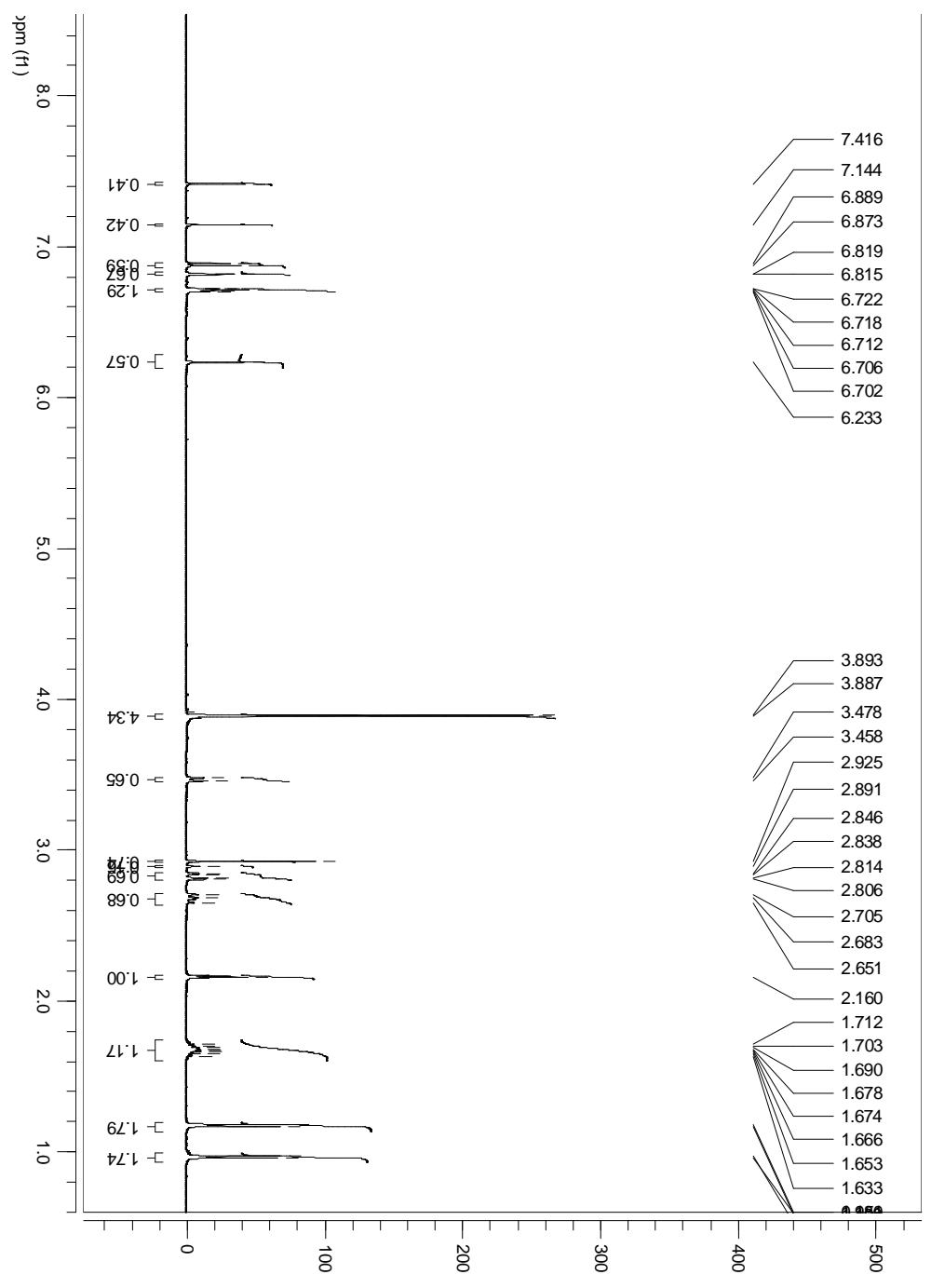
VIEIRA, P. C. YOSHIDA, M., GOTTLIEB, O. R., PAULINO-FILHO, H. F., NAGEM, T. J. E BRAZ-FILHO, R.(1983). γ -Lactones from *Iryanthera* Species. Phytochemistry. vol 22, p.711.

URIOSTE, D. (2004). Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL, Lorena-SP, p.107.

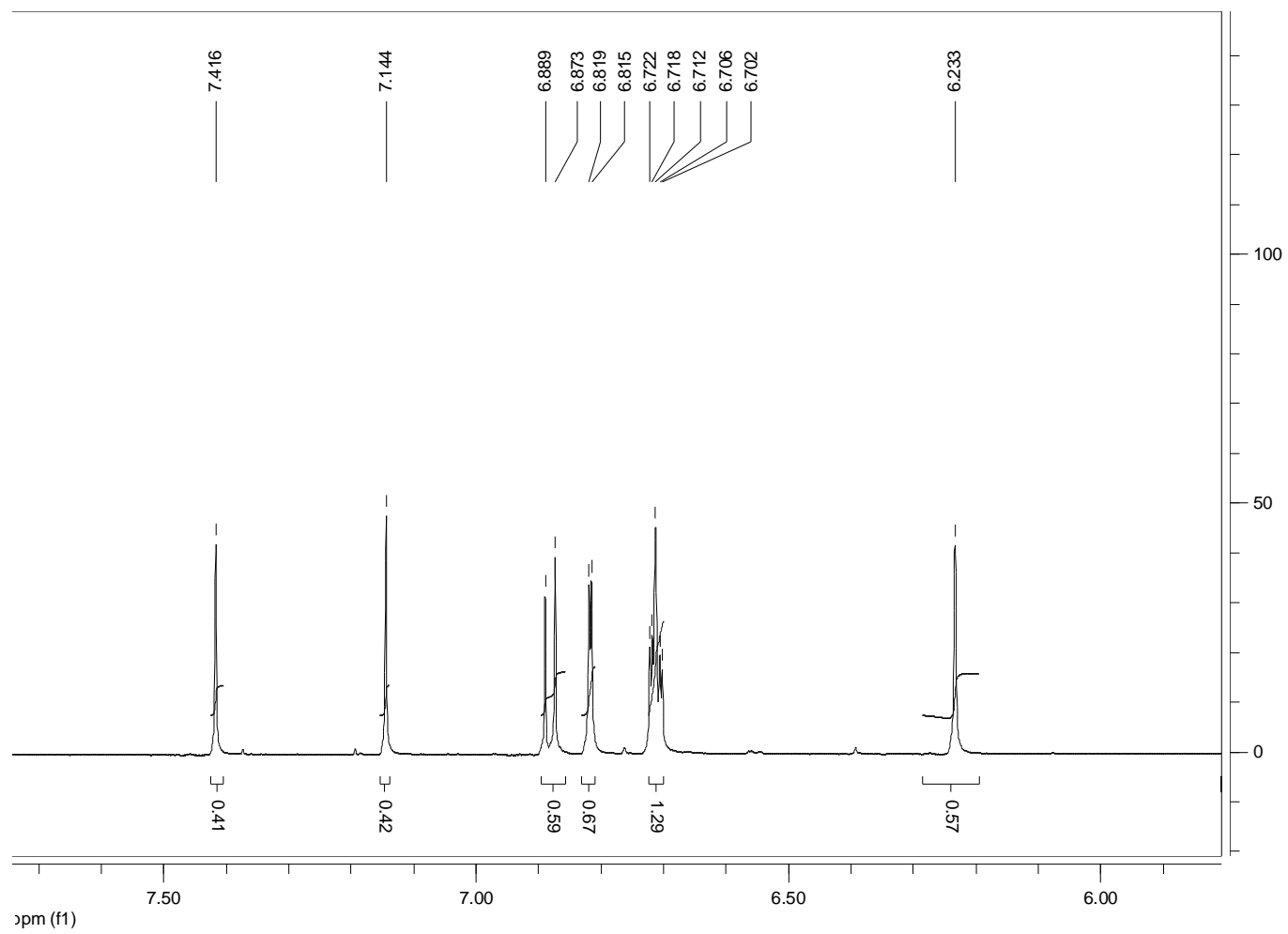
WARD, R. S. (1999).Lignanas, neolignanas and related compound, Natural Products Report, vol. 16, p. 65-96.

ZIEJEWSKI, M.; KAUFMAN, K. R. (1983.)Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine. Journal of the American Oil Chemist'Society, v. 60, p. 1567-1573.

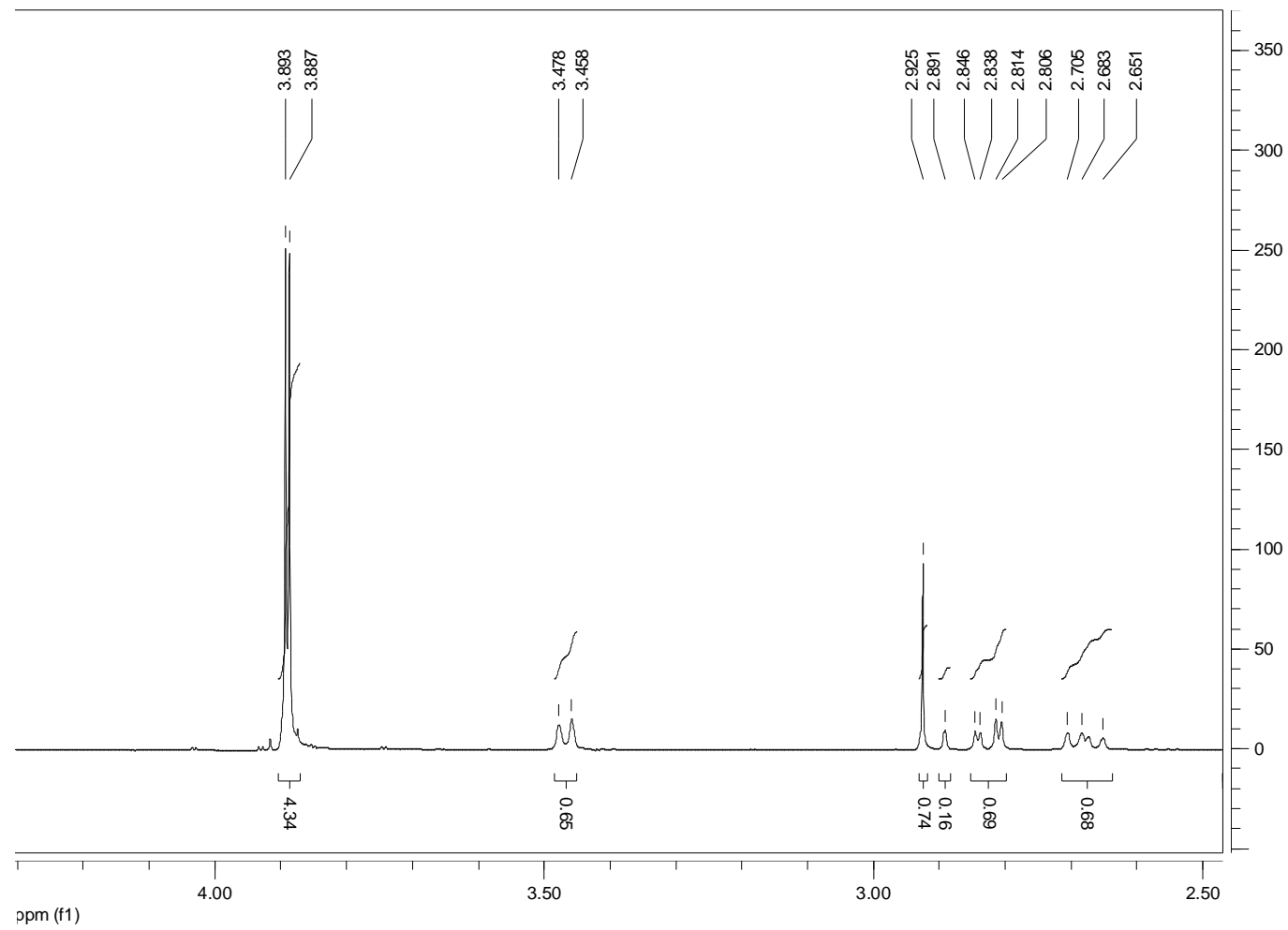
ESPECTRO 1-Espectro de RMN ¹H da substância F23B (Acetona (d6) em 500MHZ)



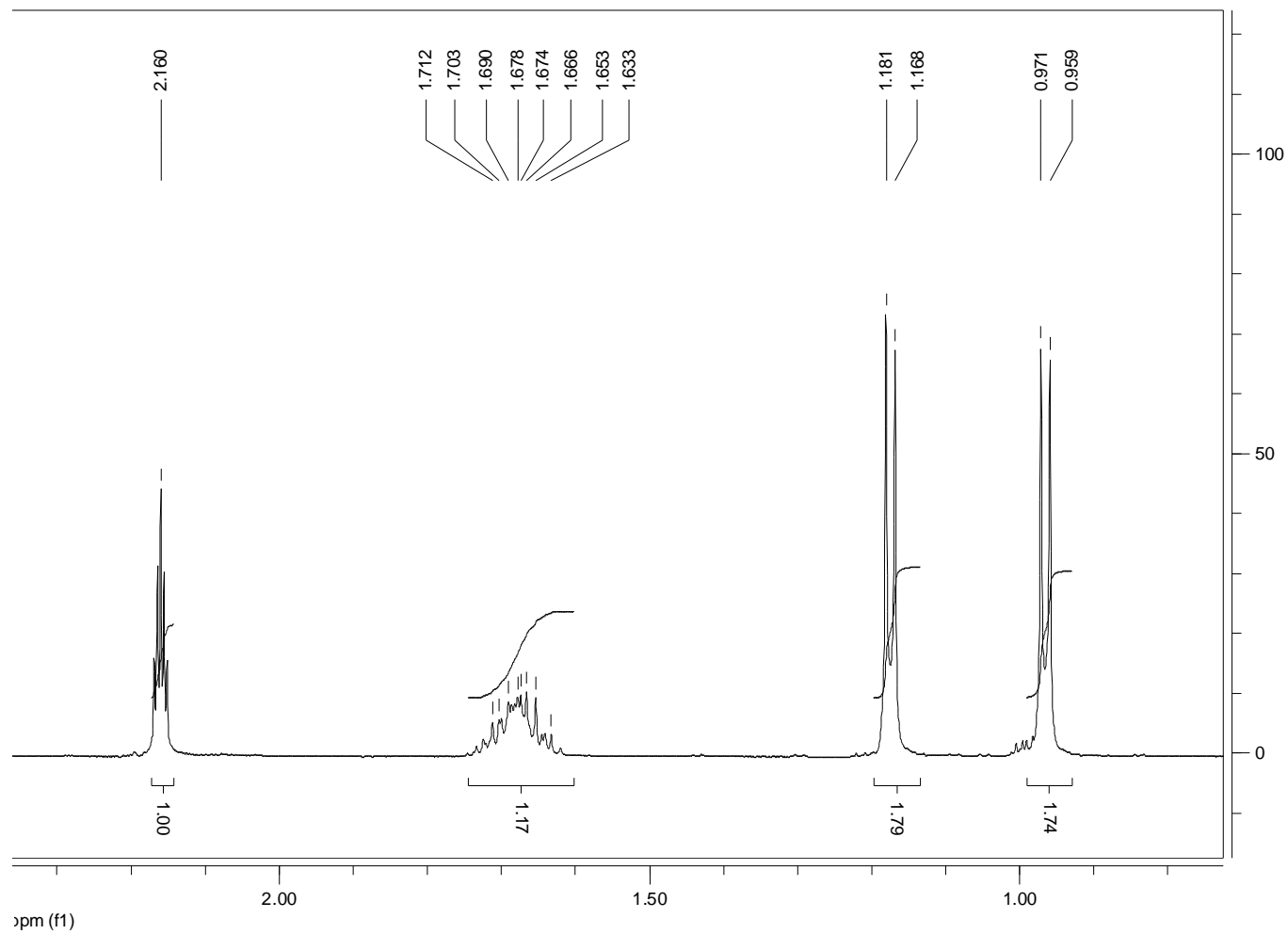
ESPECTRO 2-Espectros ampliado de RMN 1H na região não Aromático da amostra F23B



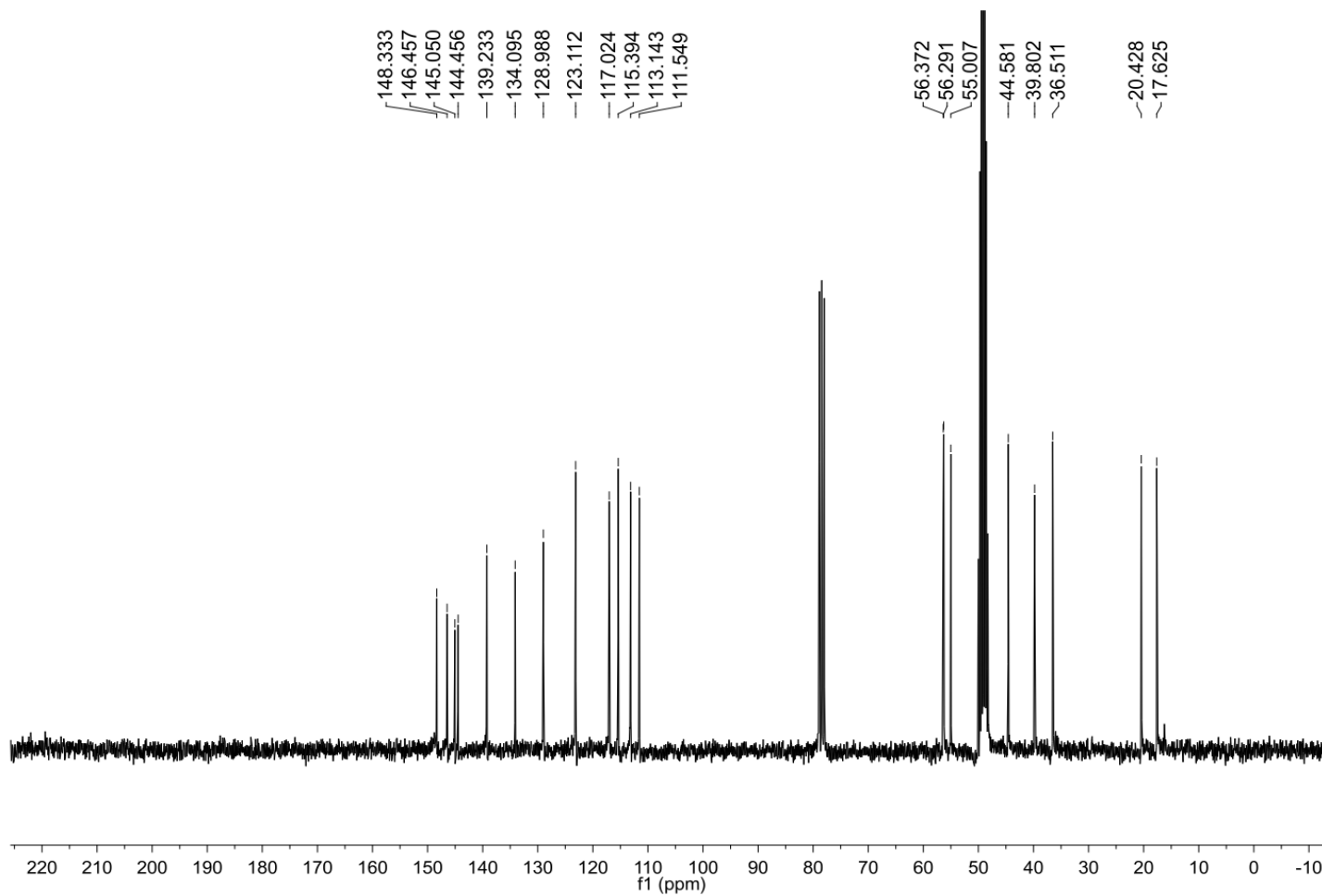
ESPECTRO 3-Espectros ampliado de RMN 1H na região não Aromático da amostra F23B

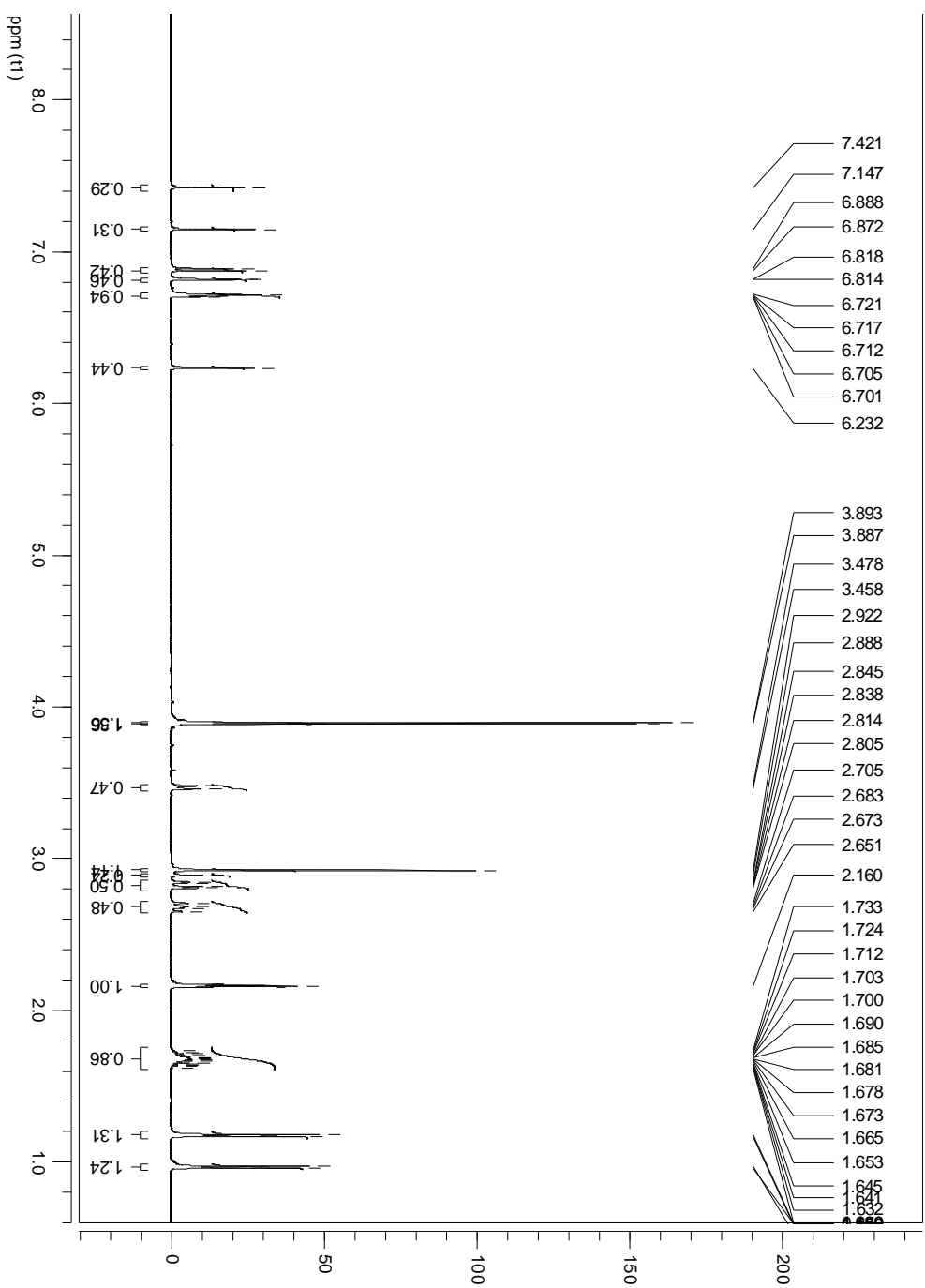


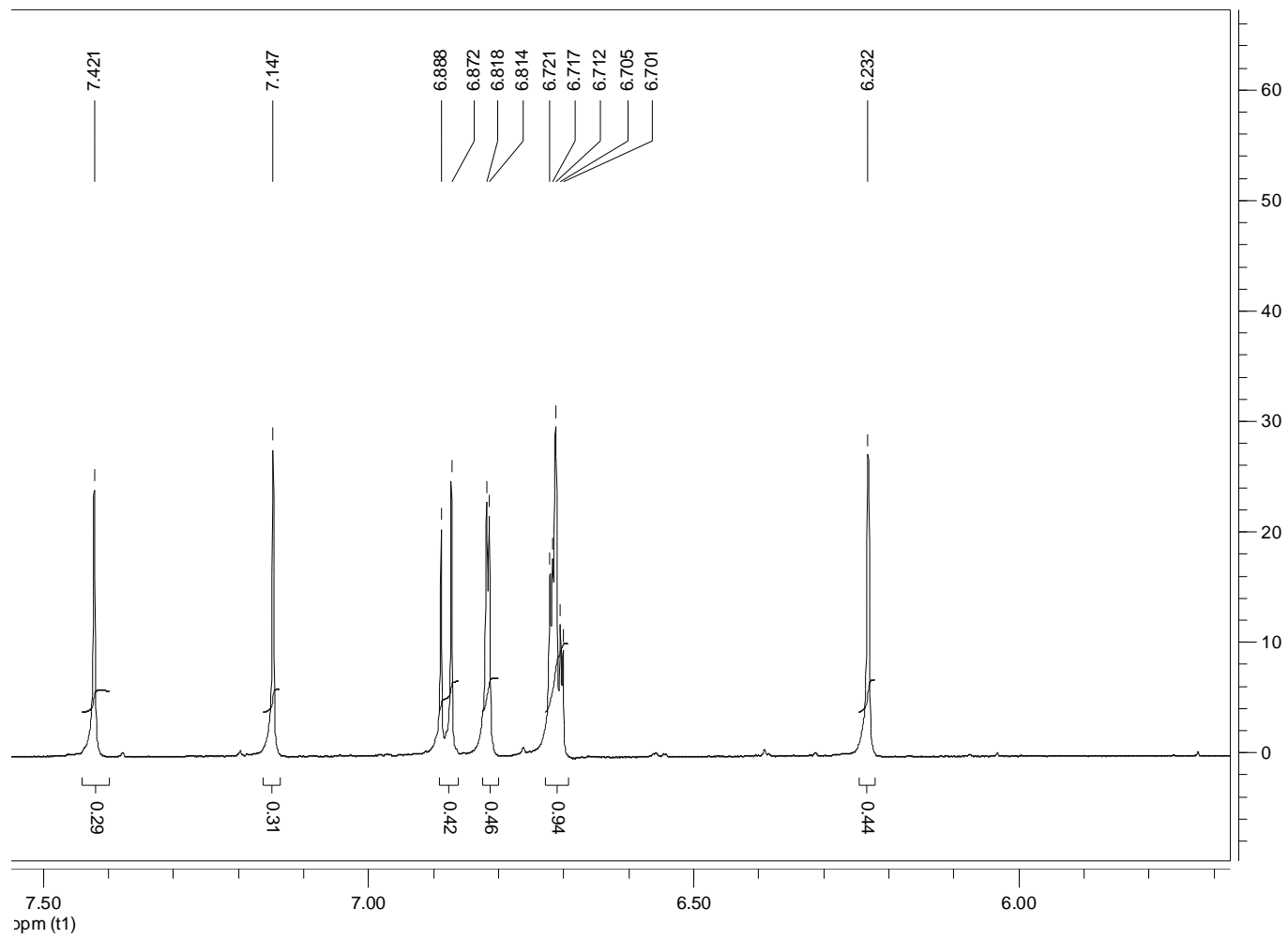
ESPECTRO 4-Espectro de Carbono da amostra F23B (MeOD em 125 MHZ)

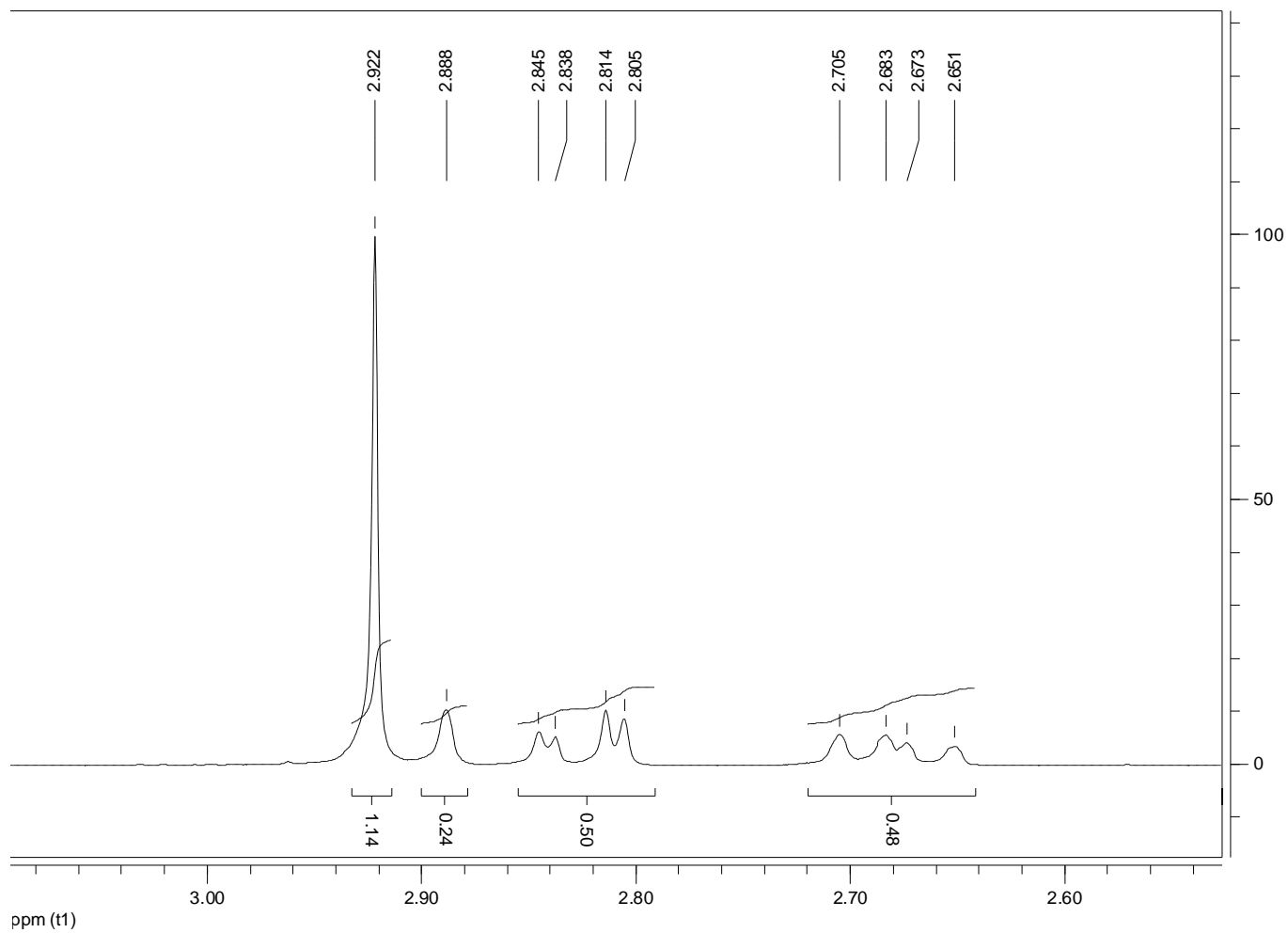


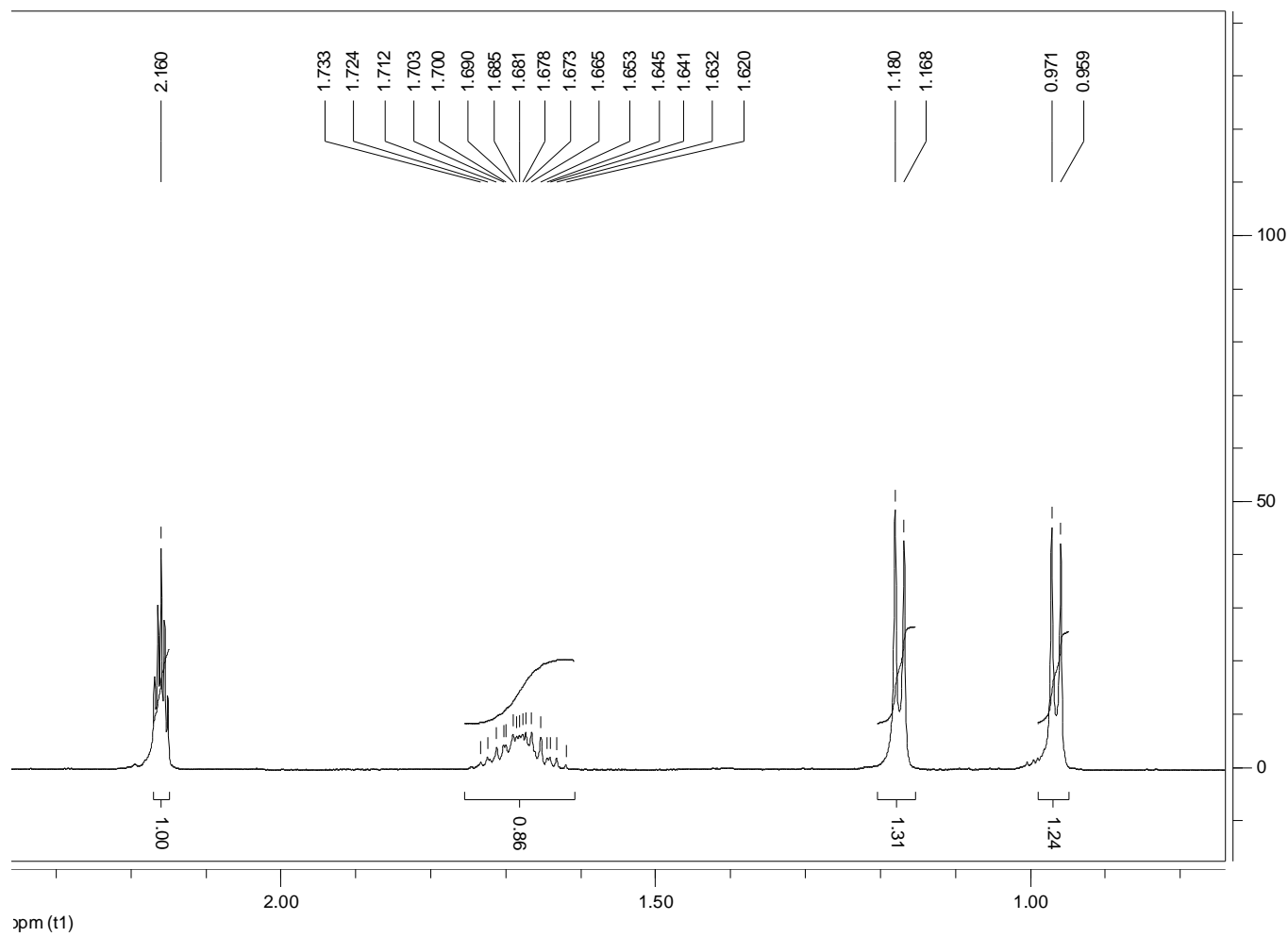
ESPECTRO 5-Espectros ampliado de RMN 1H da região do Aromático da amostra F24B

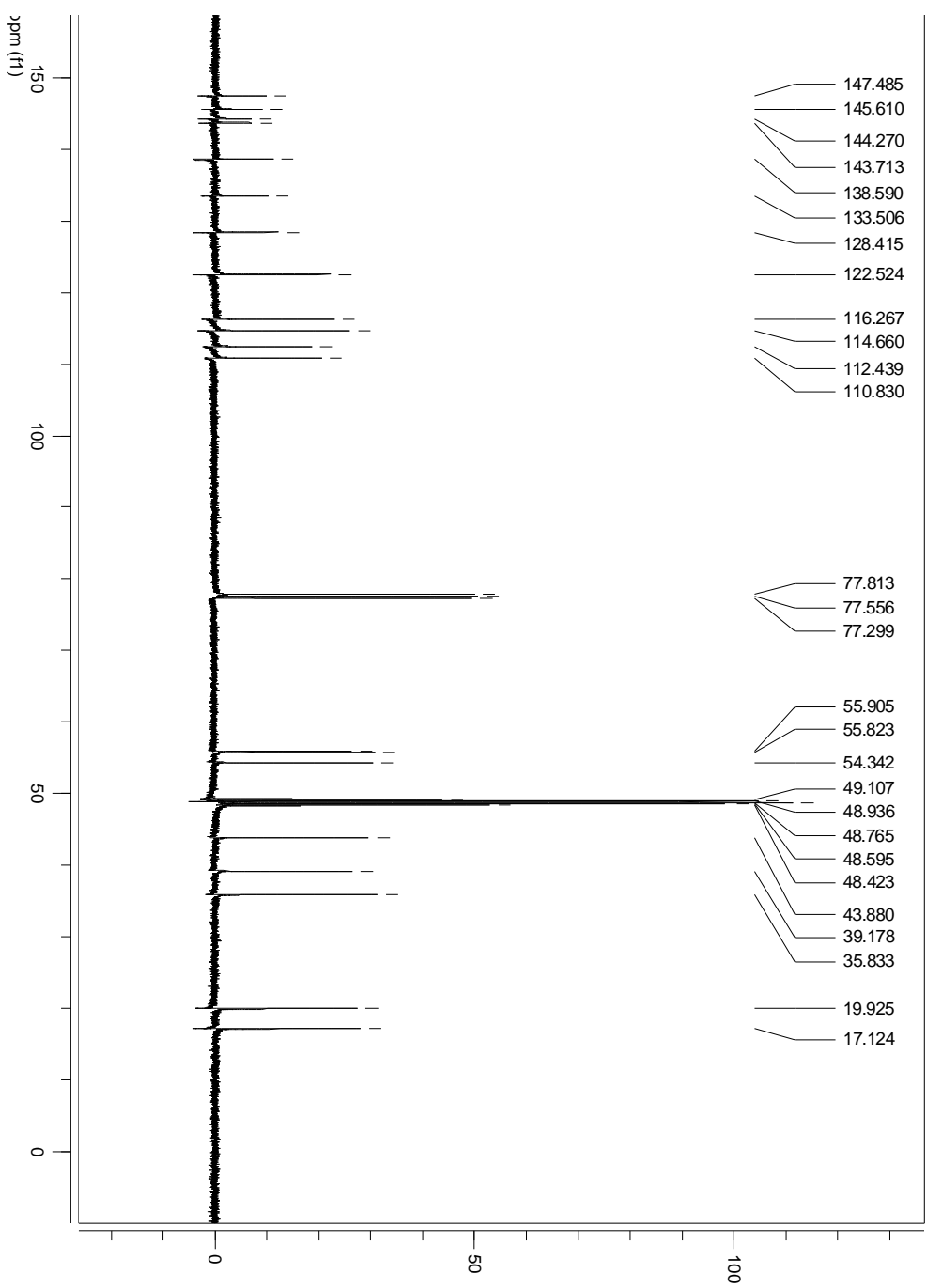


ESPECTRO 6- Espectros ampliando de RMN ^1H na região (2,922 a 2,661 ppm) não Aromático da amostra F24B

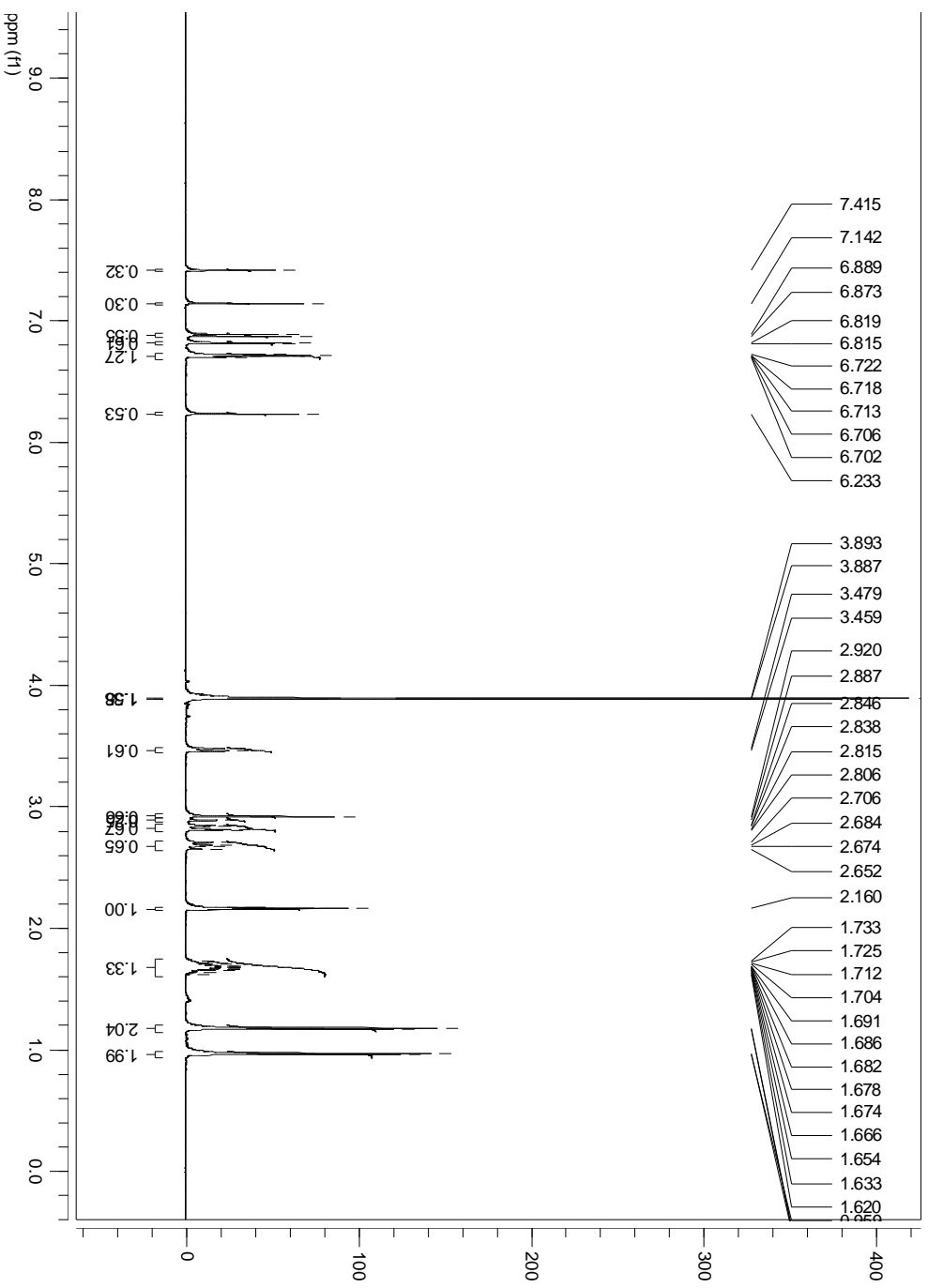
ESPECTRO 7- Espectros ampliado de RMN ^1H na região (7,5 a 6,00) Aromático da amostra F24B

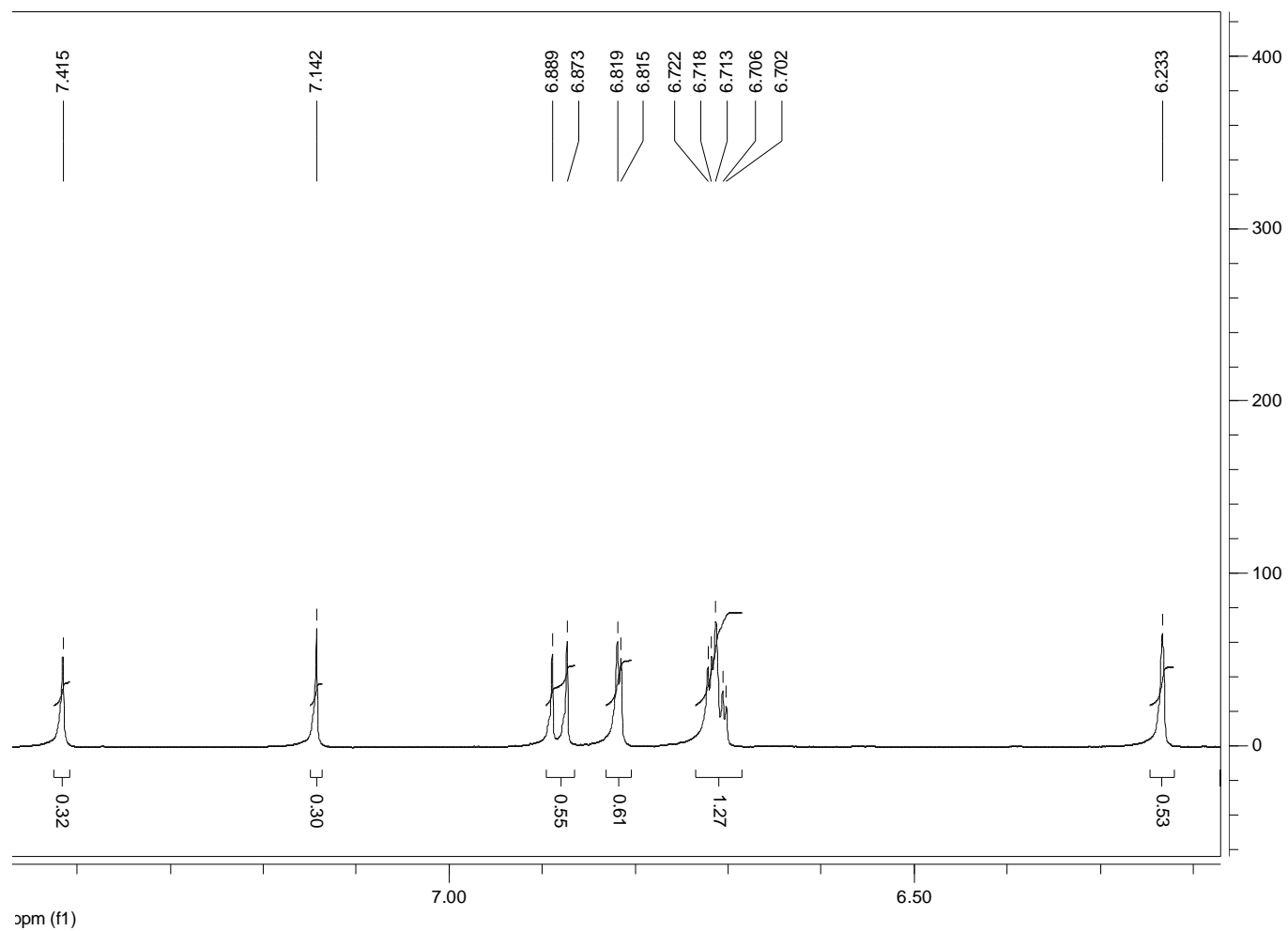
ESPECTRO 8- RMN ^{13}C da F24B em (MeOD/ CDCl_3 em 125 MHZ)

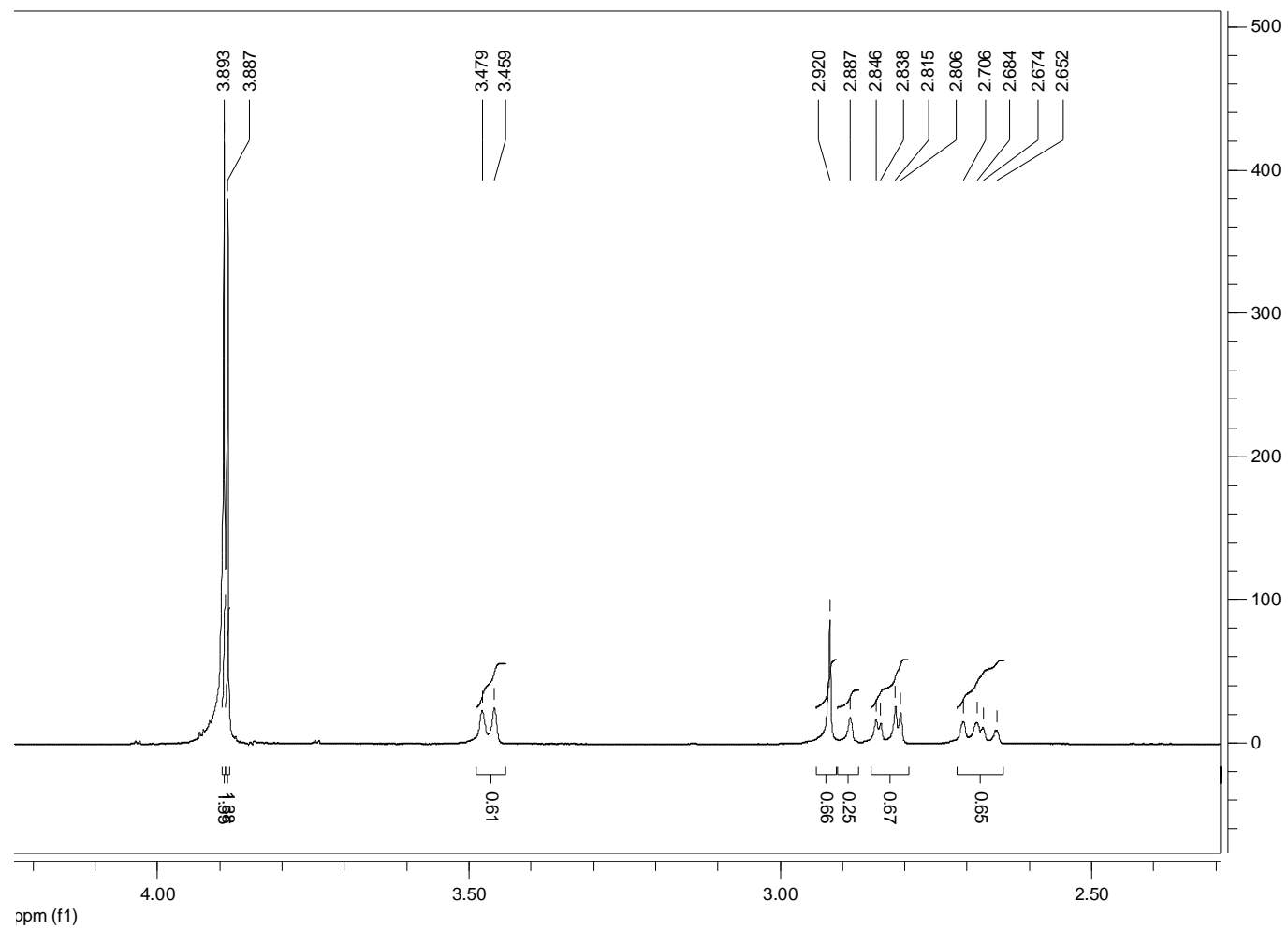
ESPECTRO 9- RMN ^{13}C da F24B das metóxisilas na região próxima de 55 ppm (MeOD/ CDCl_3 em 125 MHz)

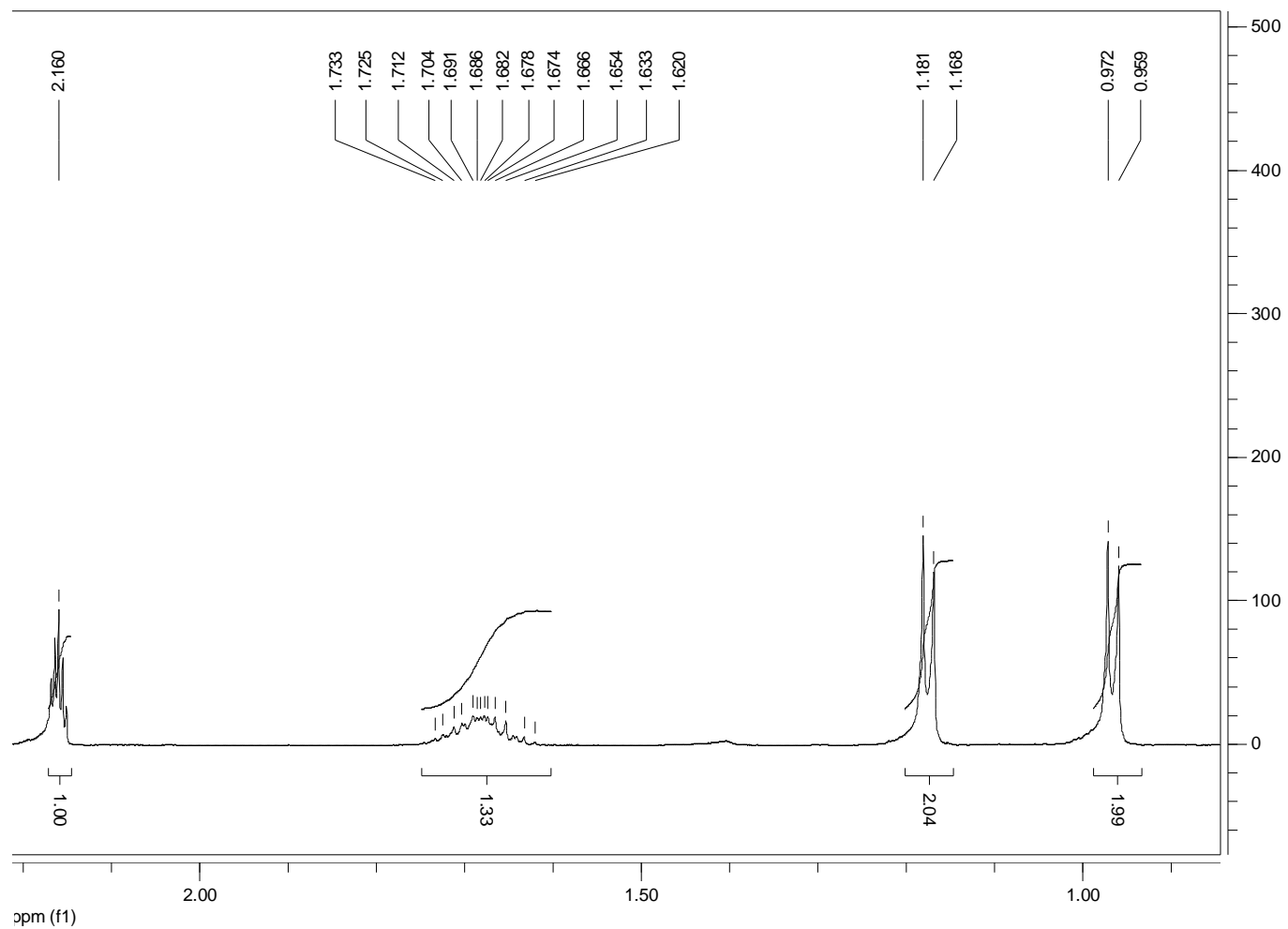
ESPECTRO 10- RMN ^{13}C C da F24B das metóxilas na região próxima de 55 ppm (MeOD/ CDCl_3 em 125 MHz)

ESPECTRO 11 - Espectro de RMN ¹H da substância MPMI (Acetona (d6) em 500MHZ)

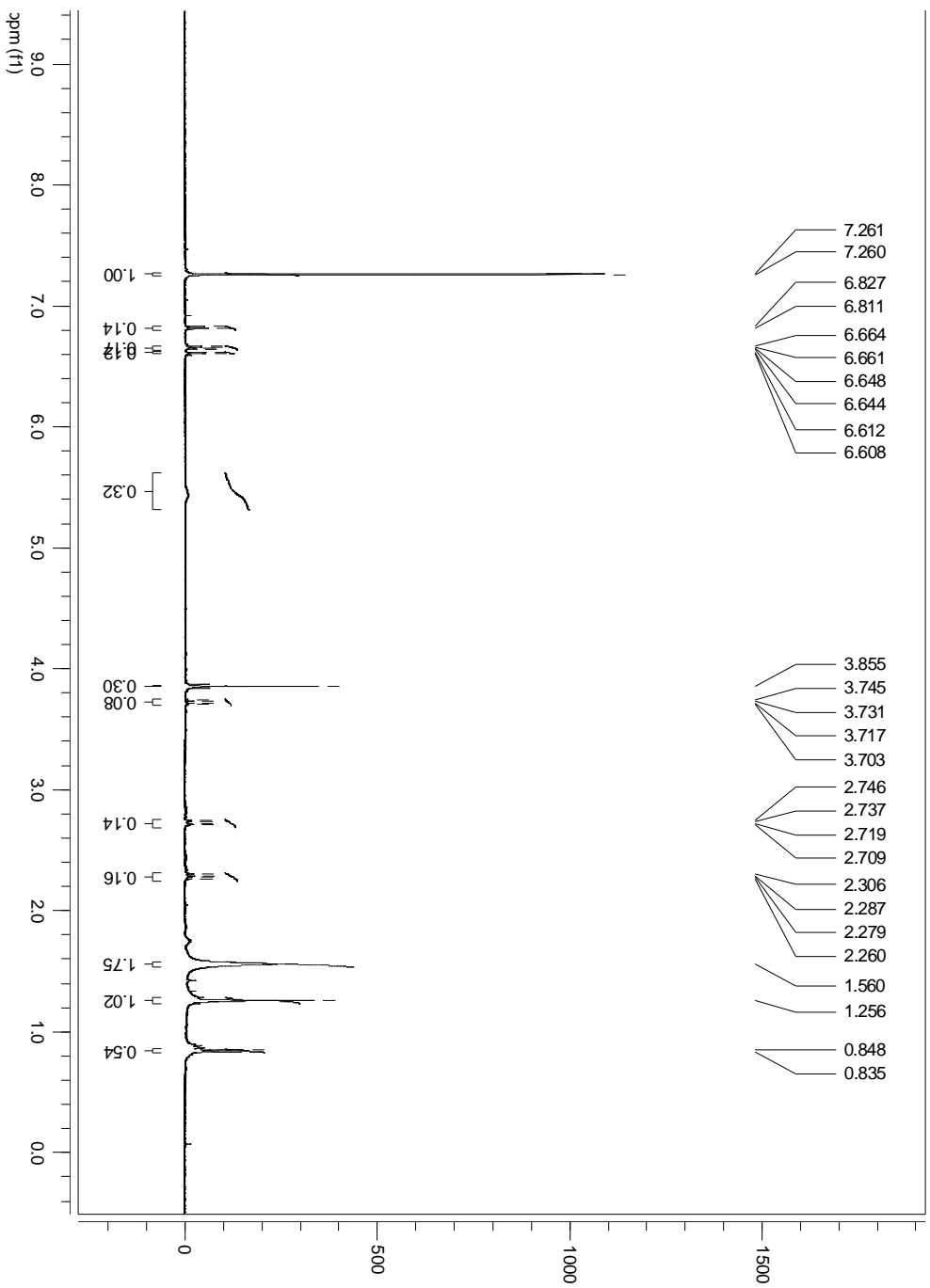


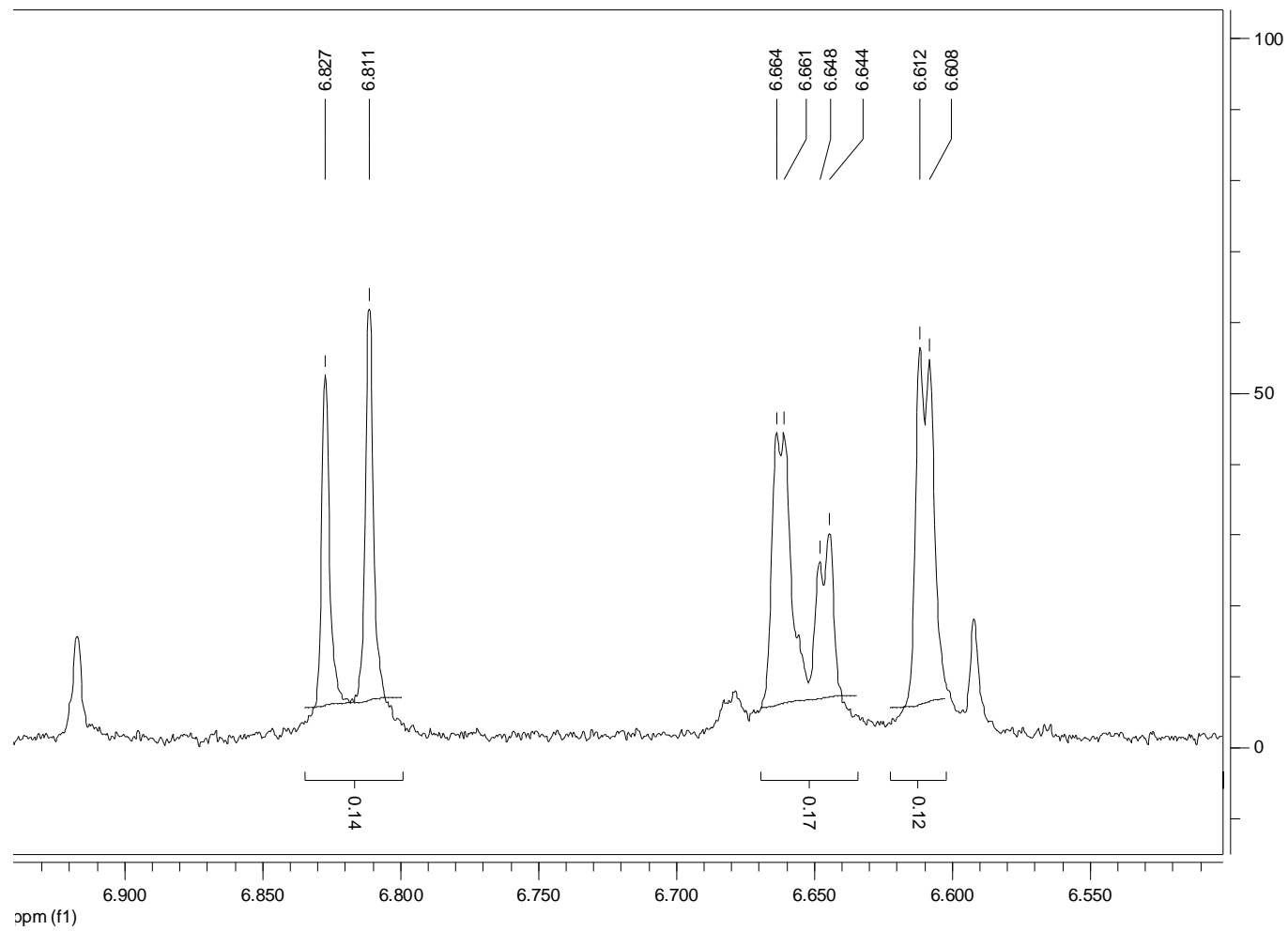
ESPECTRO 12- Espectro ampliado de RMN ^1H na região do aromático da substância MPMI (Acetona (d6) em 500MHZ)

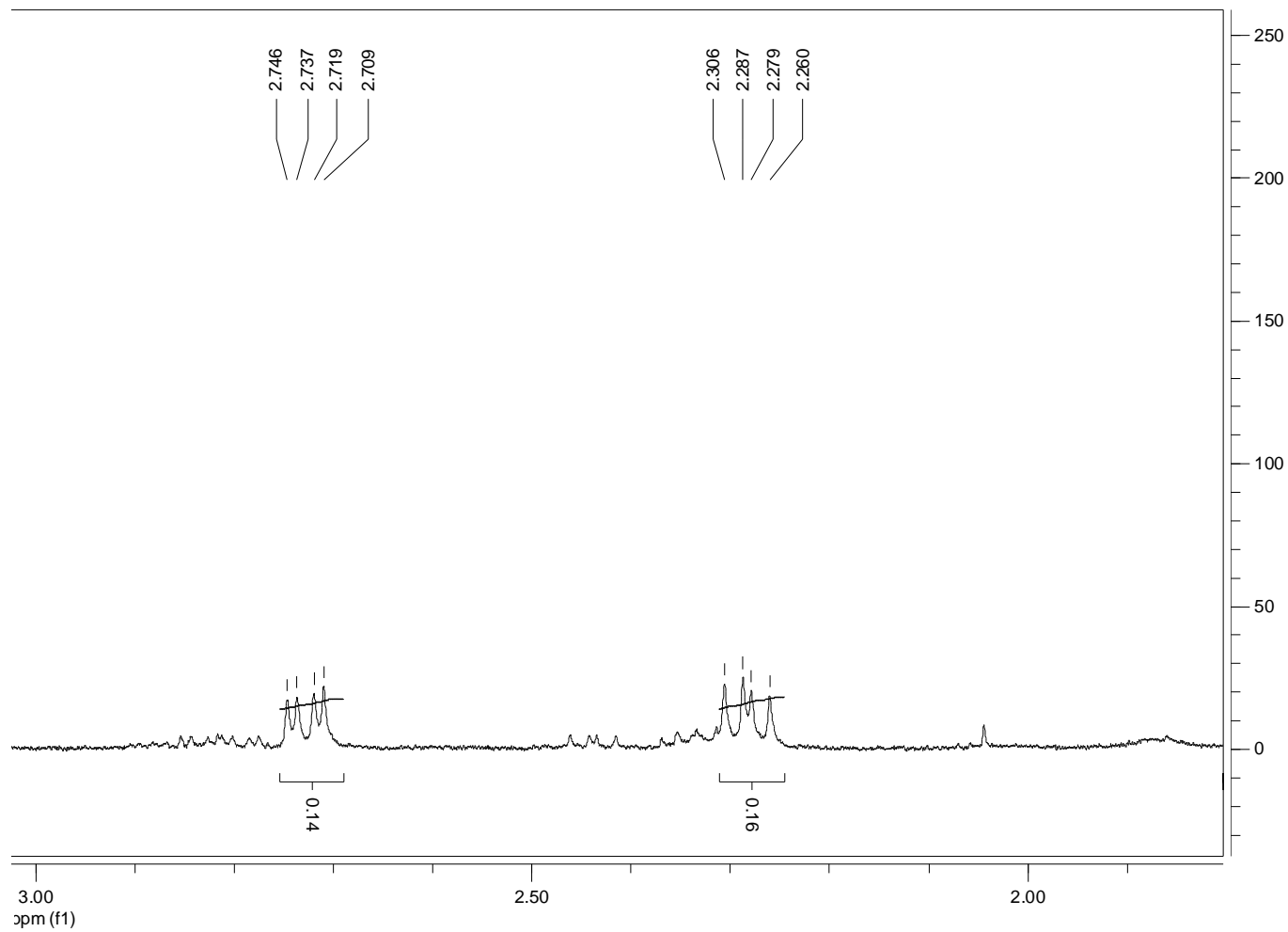
ESPECTRO 13-Espectro ampliado de RMN ^1H na região (3,893 a 2652 ppm) não aromático da substância MPMI

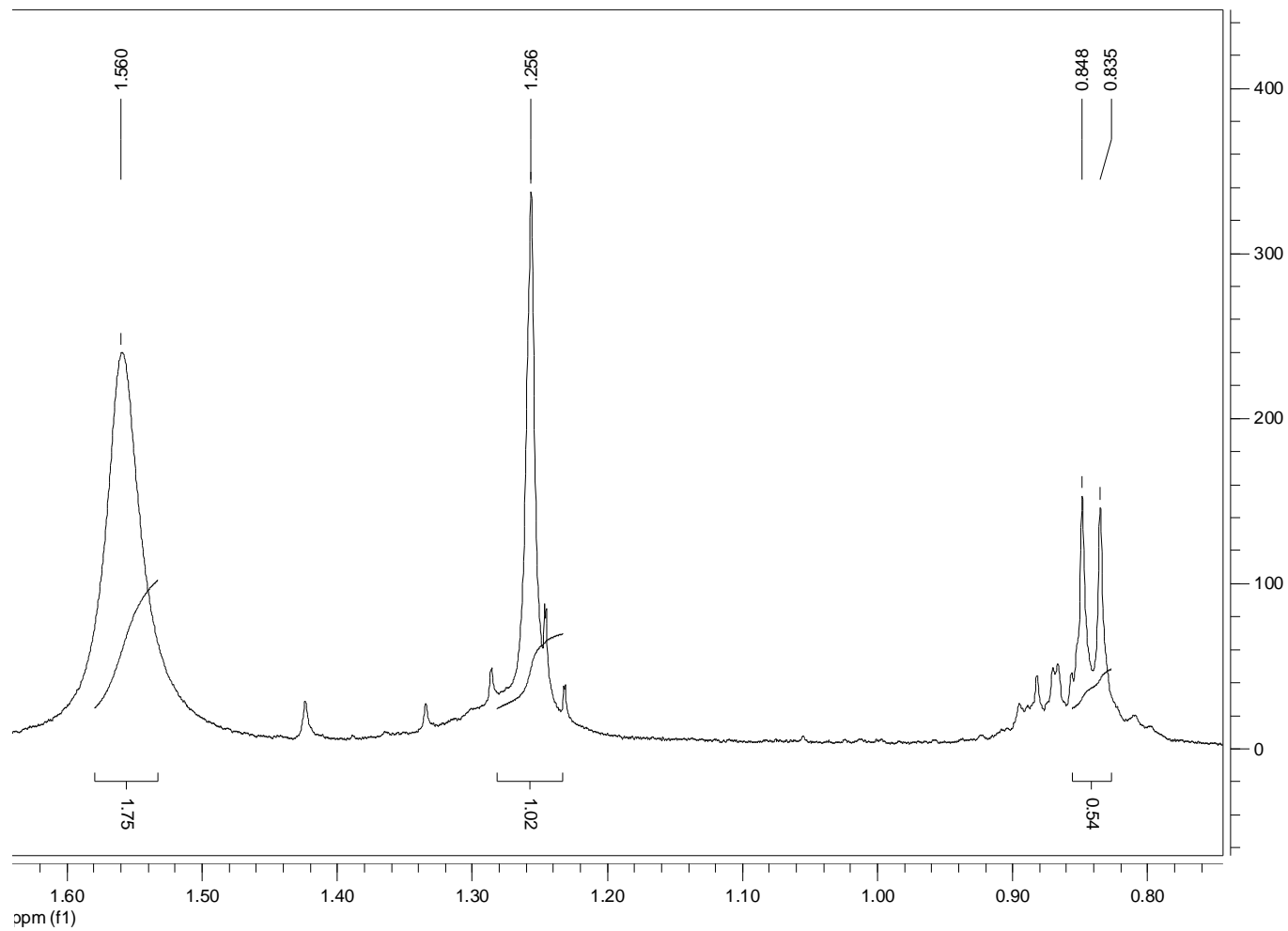
ESPECTRO 14- Espectro ampliado de RMN ^1H da região (2,160 a 0,956 ppm) não aromático da substância MPMI

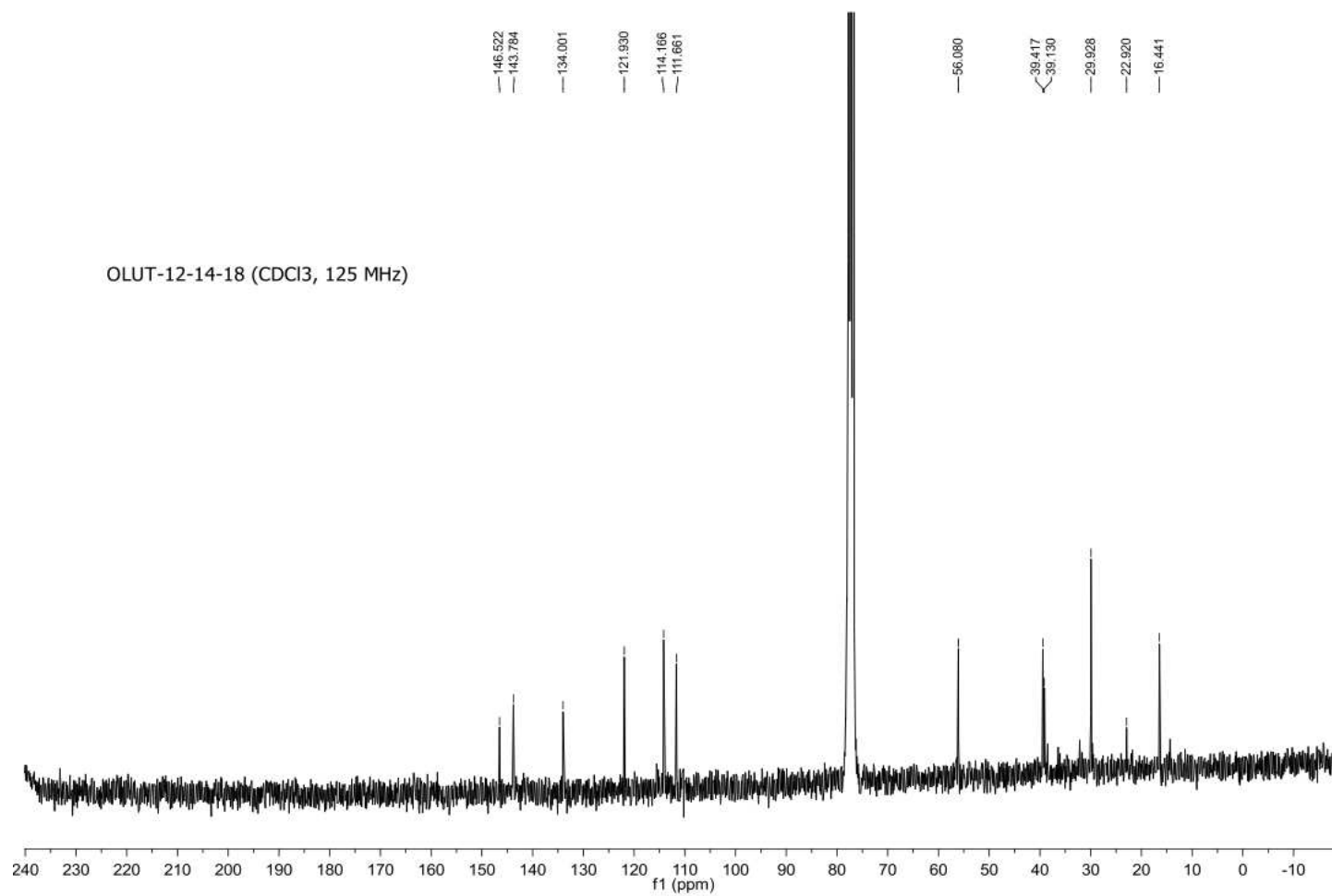
ESPECTRO 15- Espectro de RMN ¹H F 12/14/18 em CDCl₃ 500 MHZ



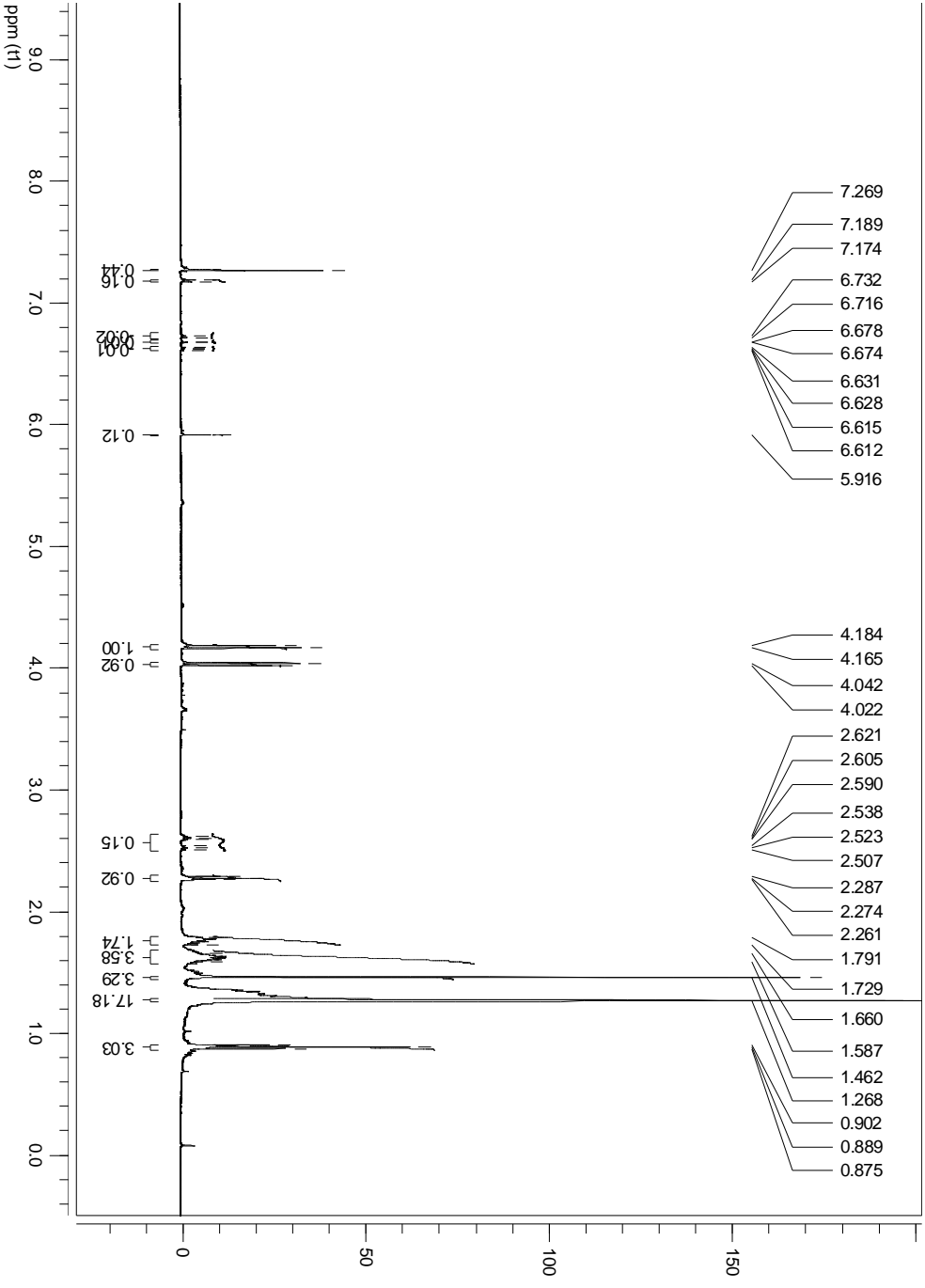
ESPECTRO 16- Espectro ampliado de RMN ^1H da região do aromático da F 12/14/18

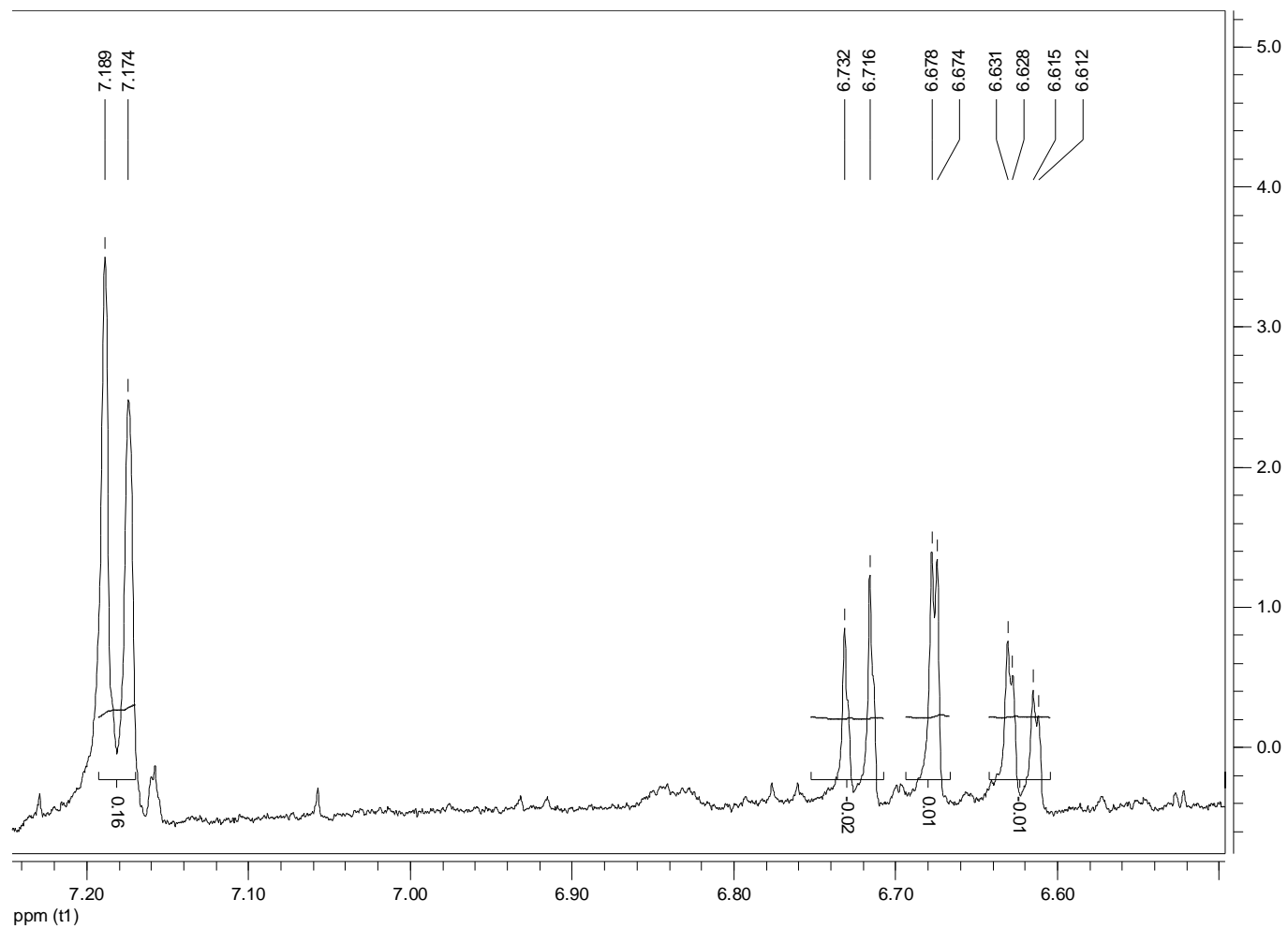
ESPECTRO 17- Espectro ampliado de RMN ^1H da região de 2.746 a 2.2660 ppm da F 12/14/18

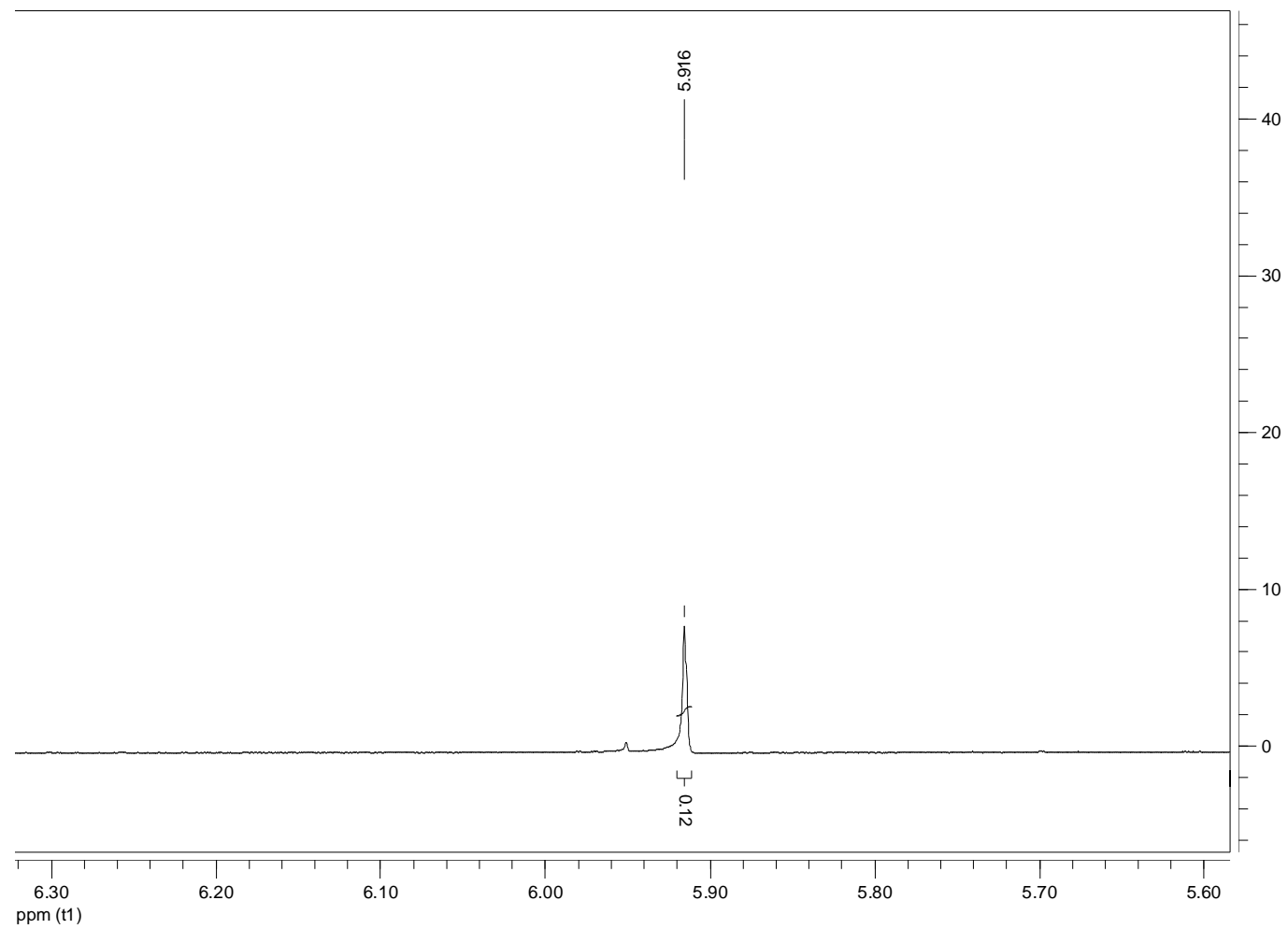
ESPECTRO 18-Espectro ampliado de RMN ^1H na região de 1.550 a 0.835 ppm da F 12/14/18

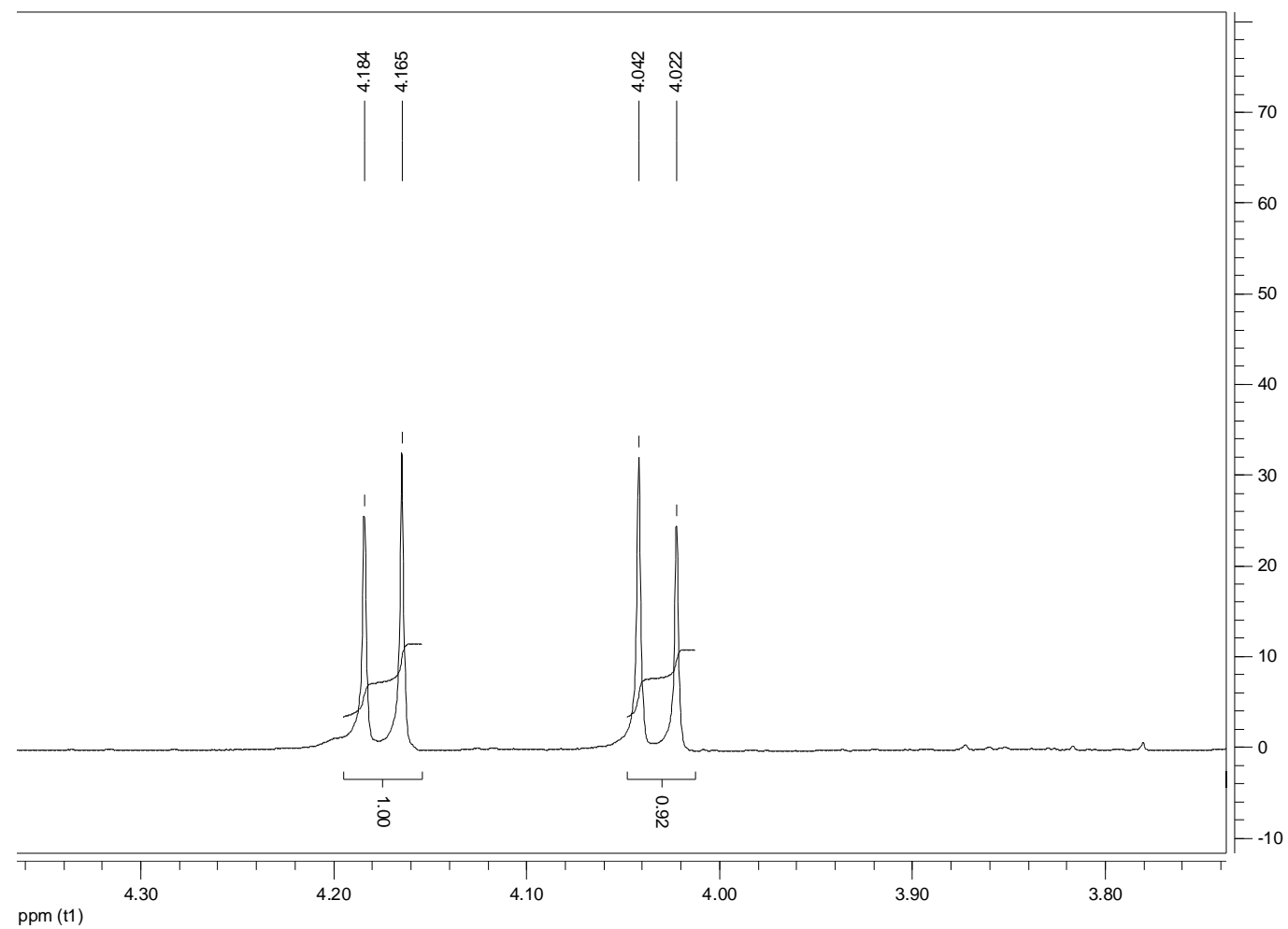
ESPECTRO 19- Espectro de RMN ^{13}C da Amostra F12/14/18 em CDCl_3 em 125 MHZ

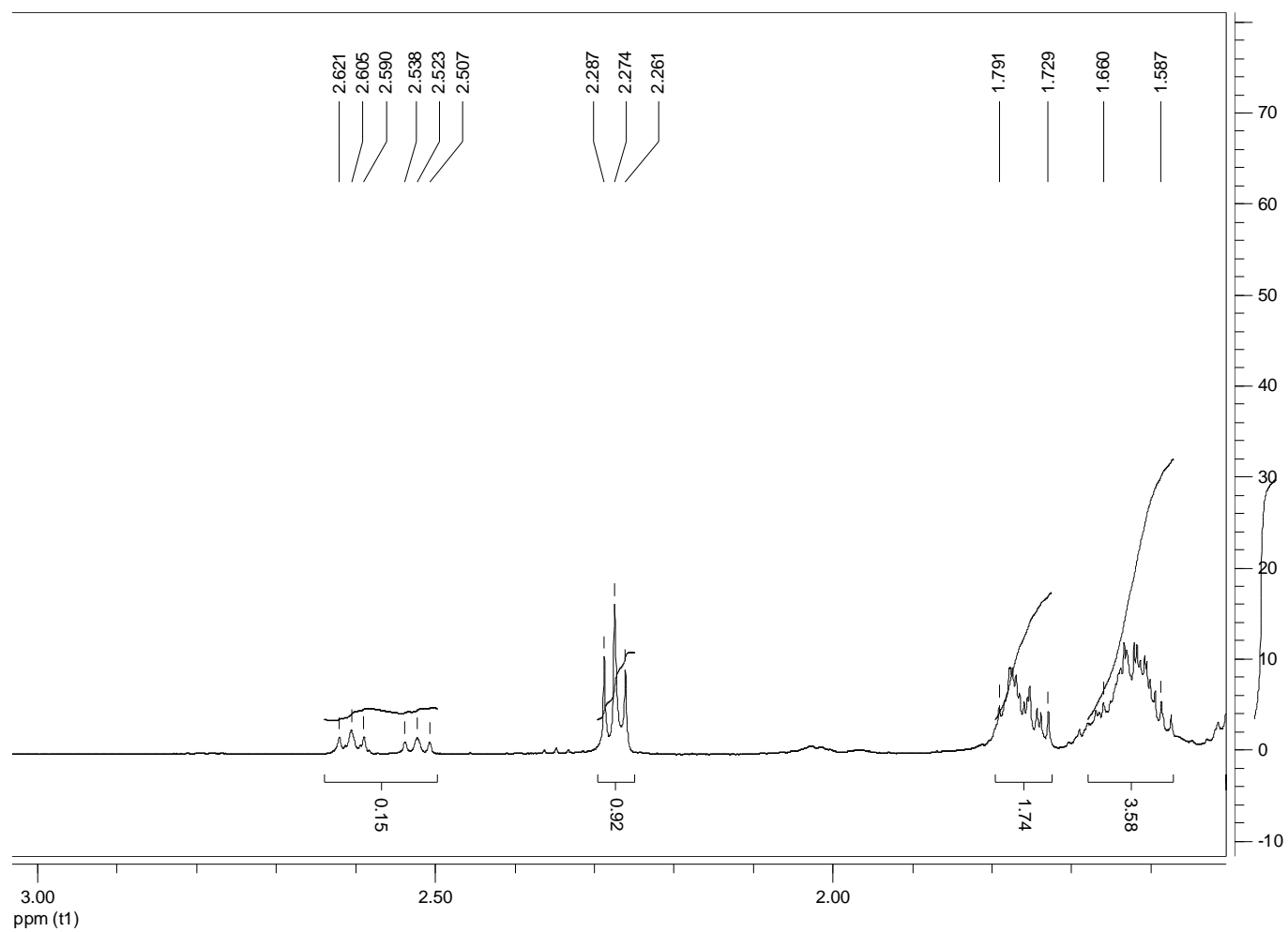
ESPECTRO 20-Espectro de RMN ¹H da amostra F30/31A2 em CDCl₃ em 500 MHZ

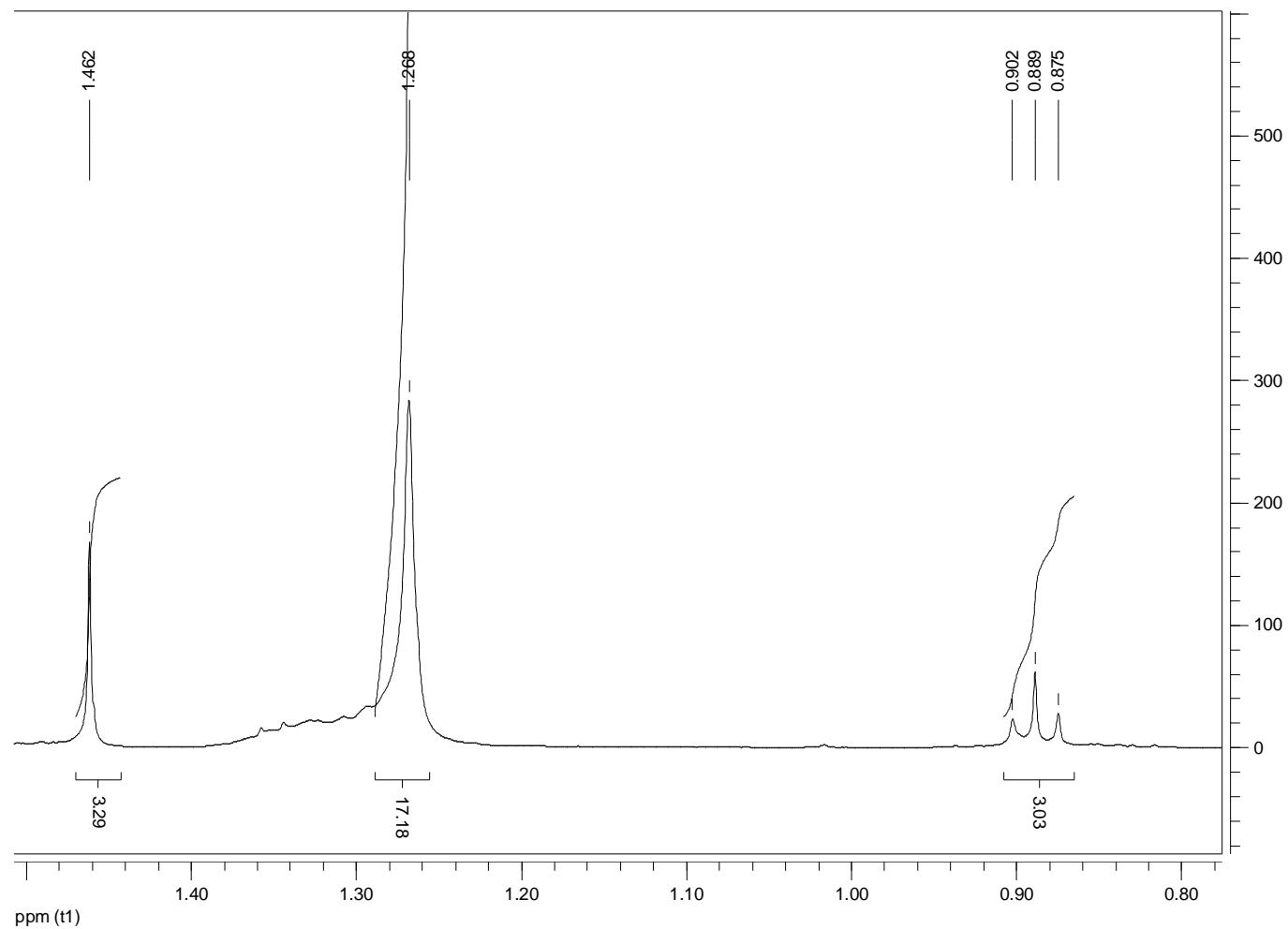


ESPECTRO 21-Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 da região aromática em CDCl_3 em 500 MHz

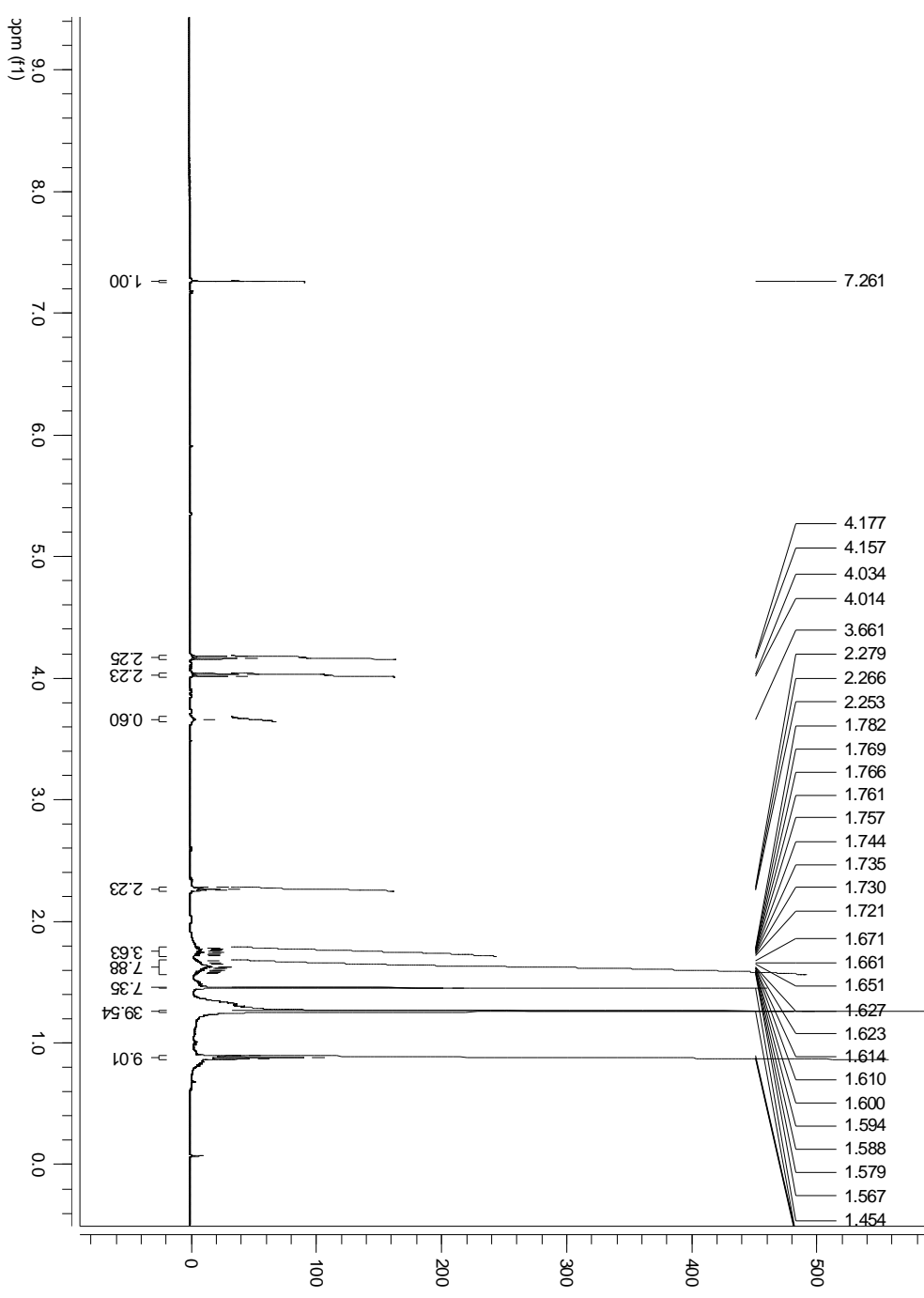
ESPECTRO 22- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 da região de 5,907 ppm

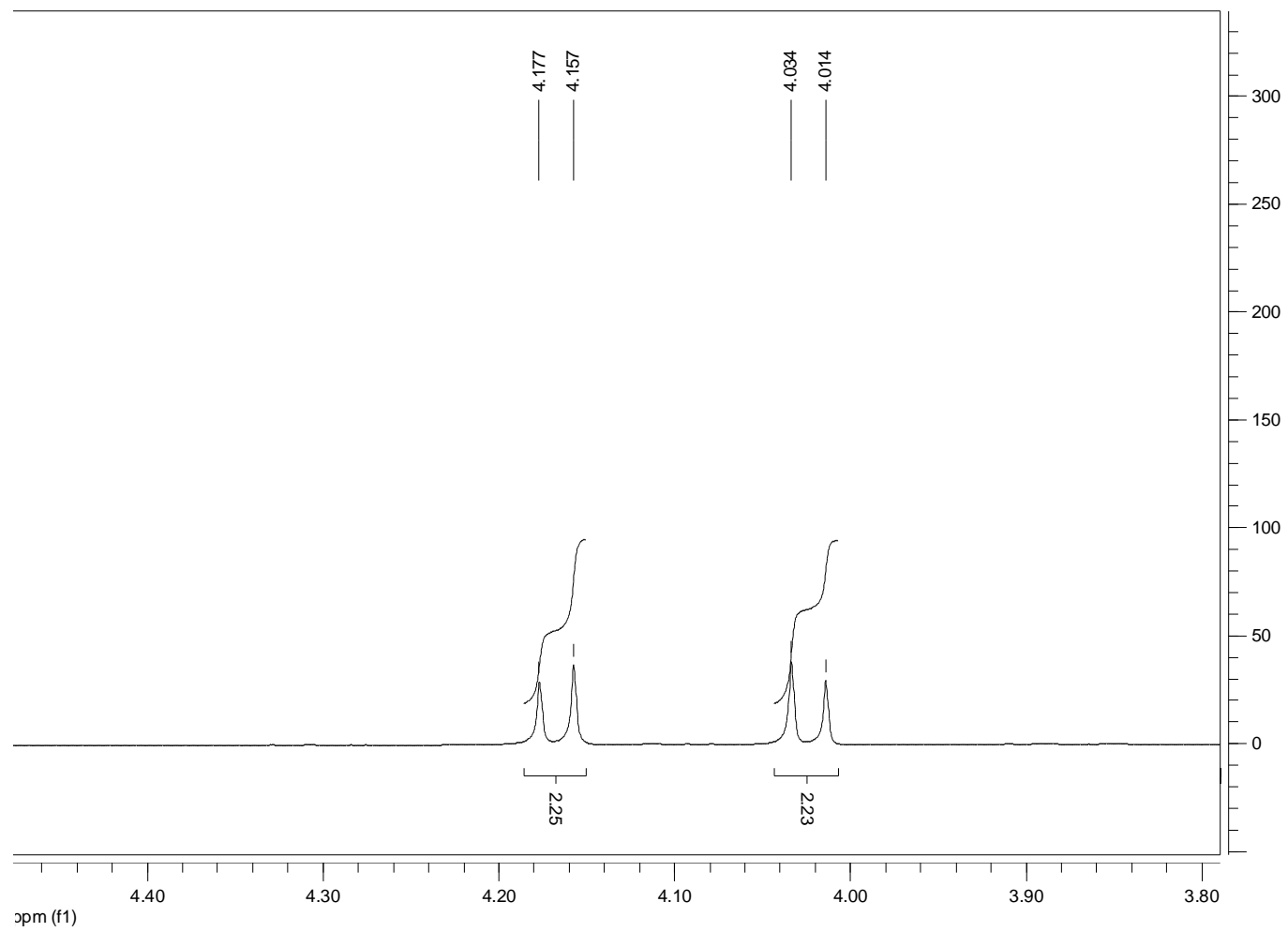
ESPECTRO 23- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 entre as regiões de 4,25 a 4,00 ppm

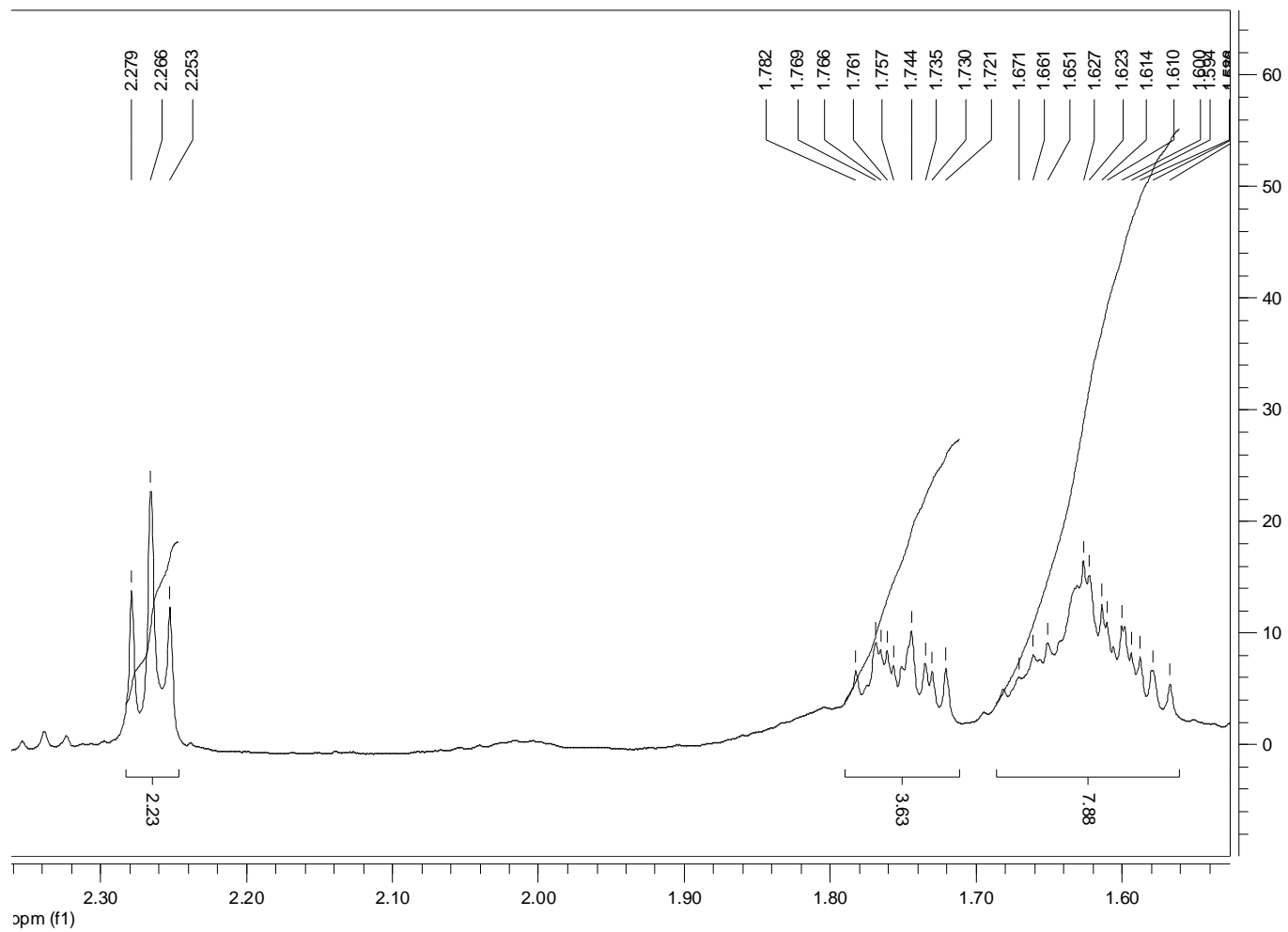
ESPECTRO 24- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 na região alifática (2,61 a 1,587 ppm)

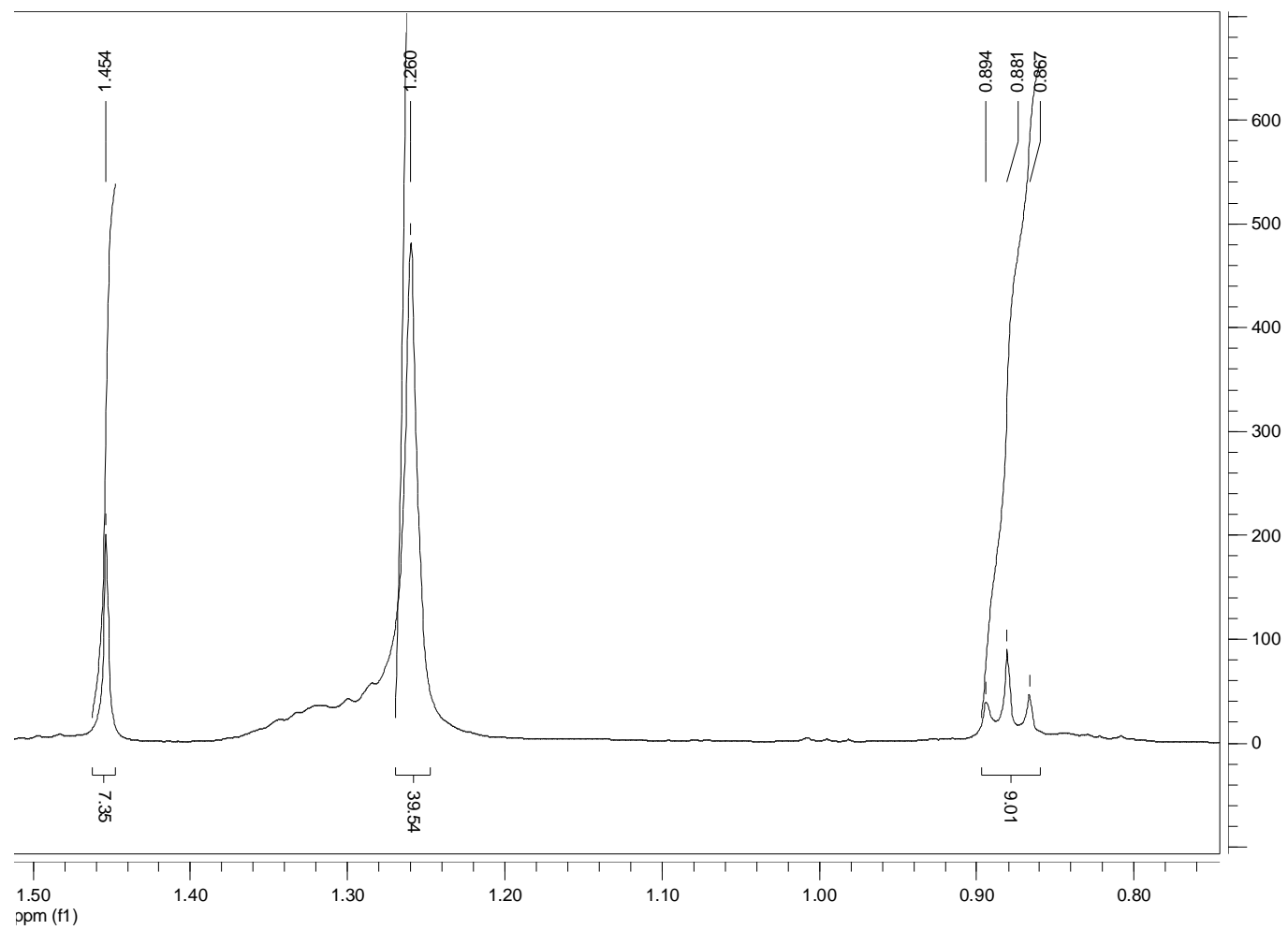
ESPECTRO 25- Espectro de RMN ^1H da amostra F30/31A2 dos picos na região de 1,462 e 1,260 ppm.

ESPECTRO 26- Espectro de RMN ¹³C da amostra F30/31A2 em CDCl₃ 500 MHz

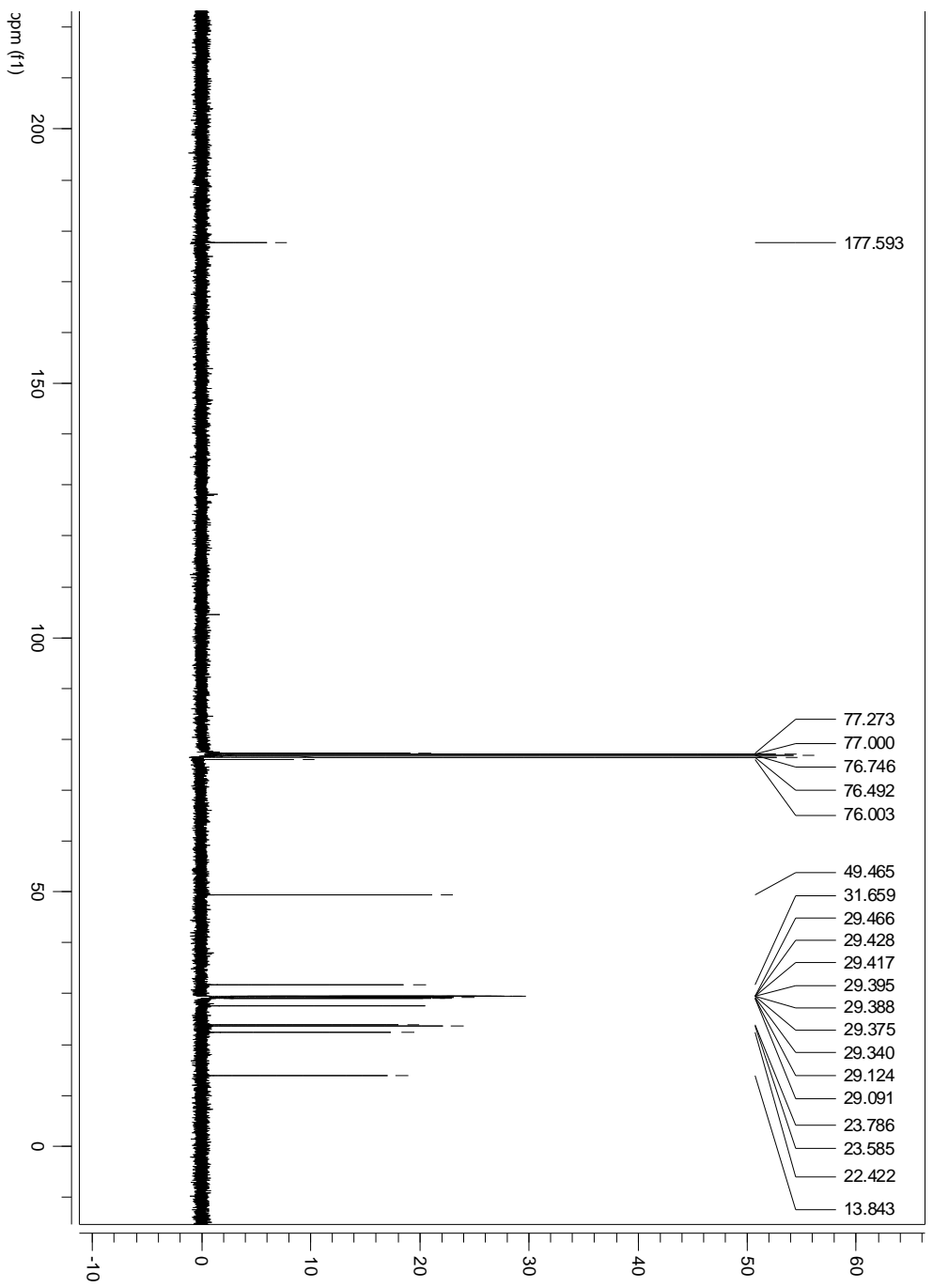


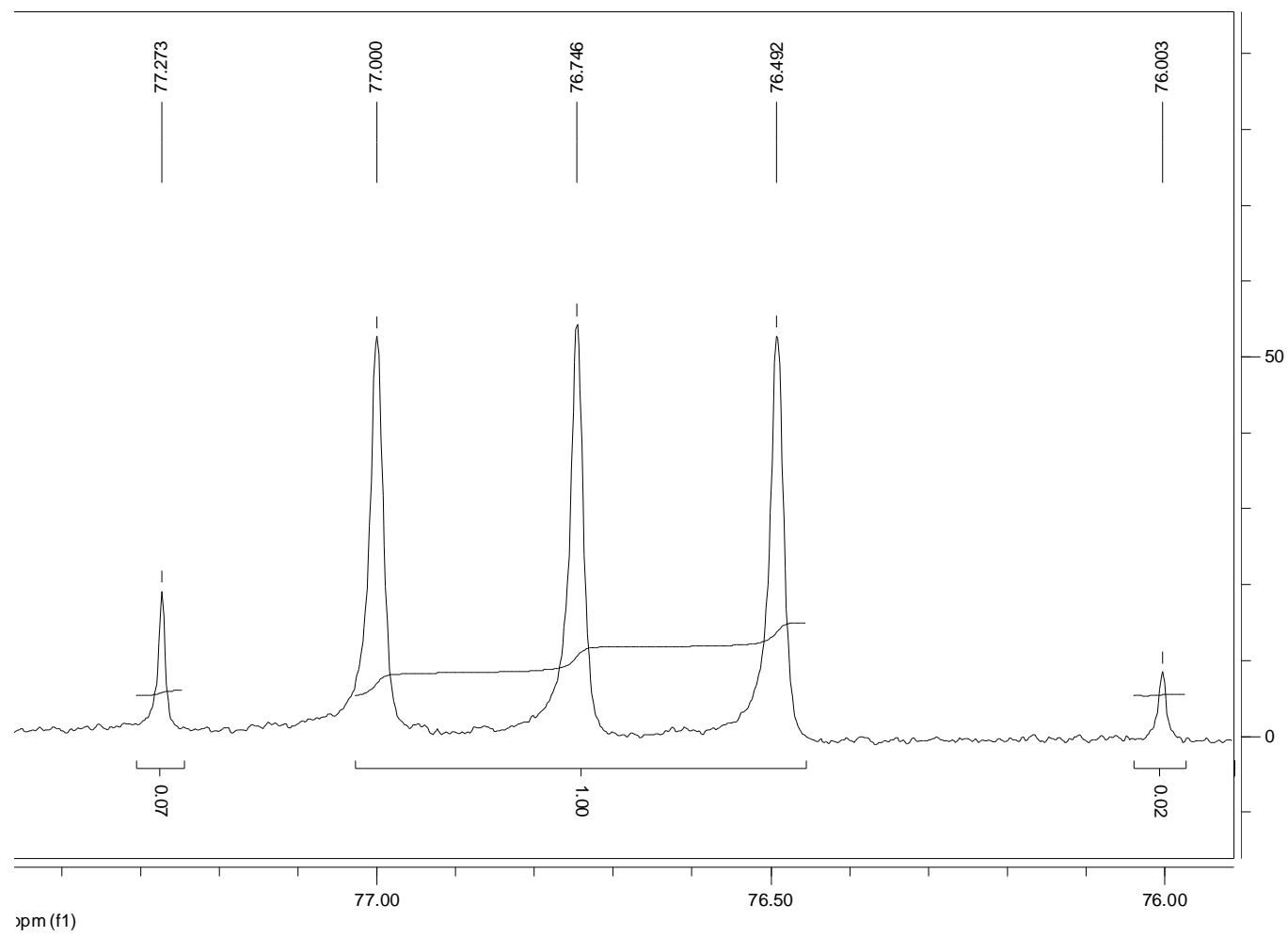
ESPECTRO 27- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 na região aromática

ESPECTRO 28- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 nas regiões de 77,767 e 76,520 ppm

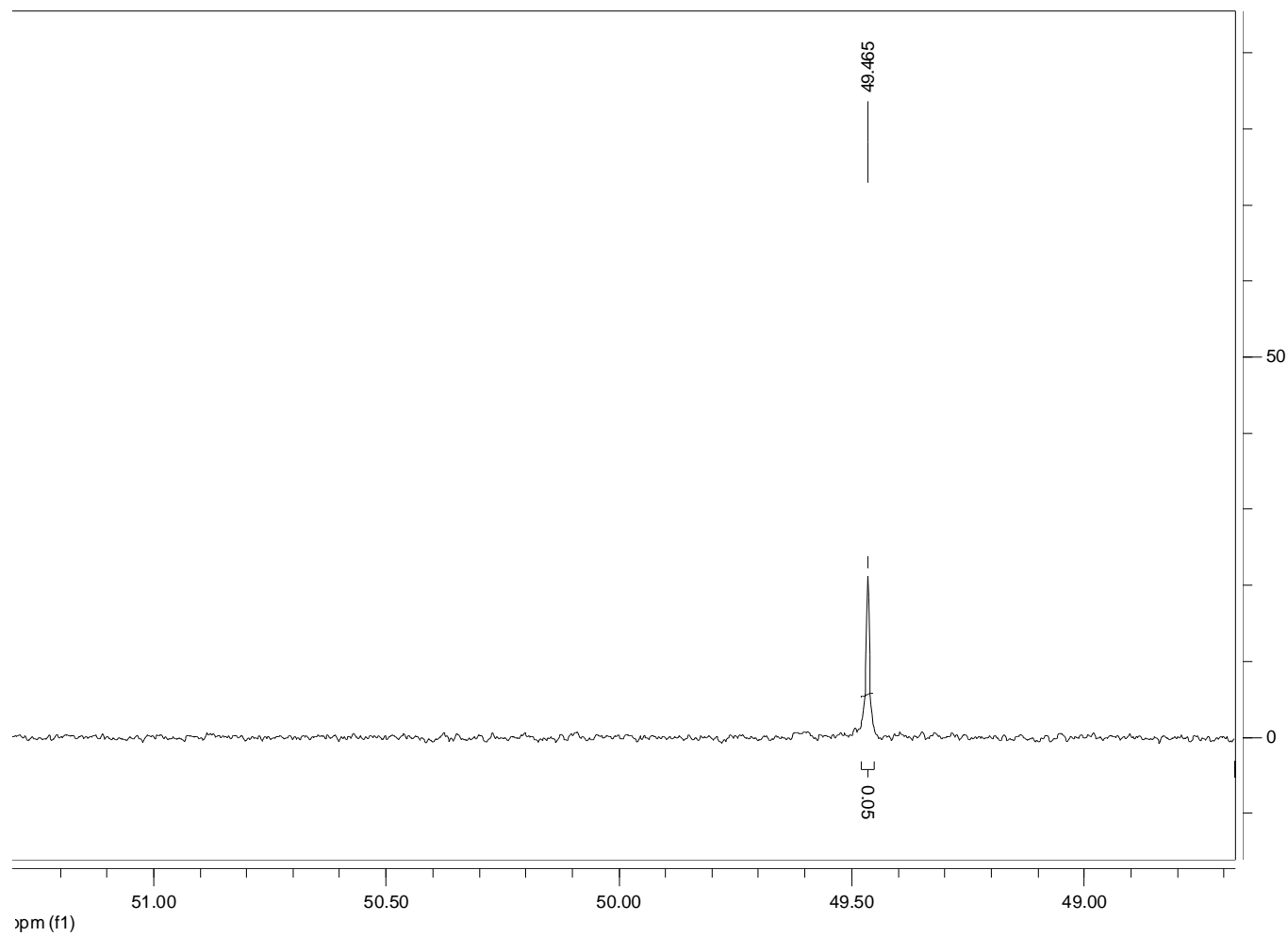
ESPECTRO 29- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31A2 correspondente da cadeia lateral

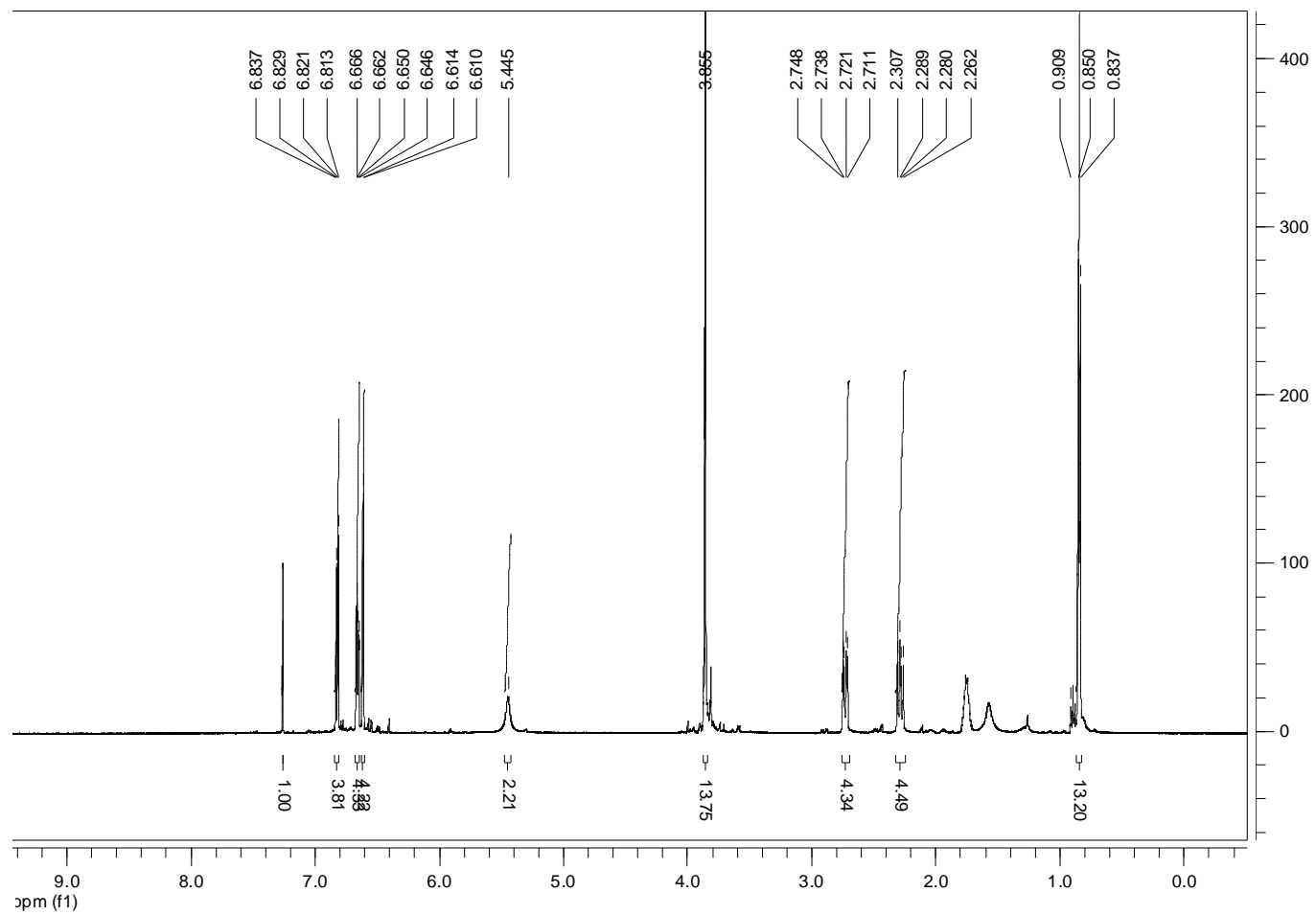
ESPECTRO 30- Espectro de RMN ¹H da Amostra F30/31A4 em CDCl₃ em 500 MHz

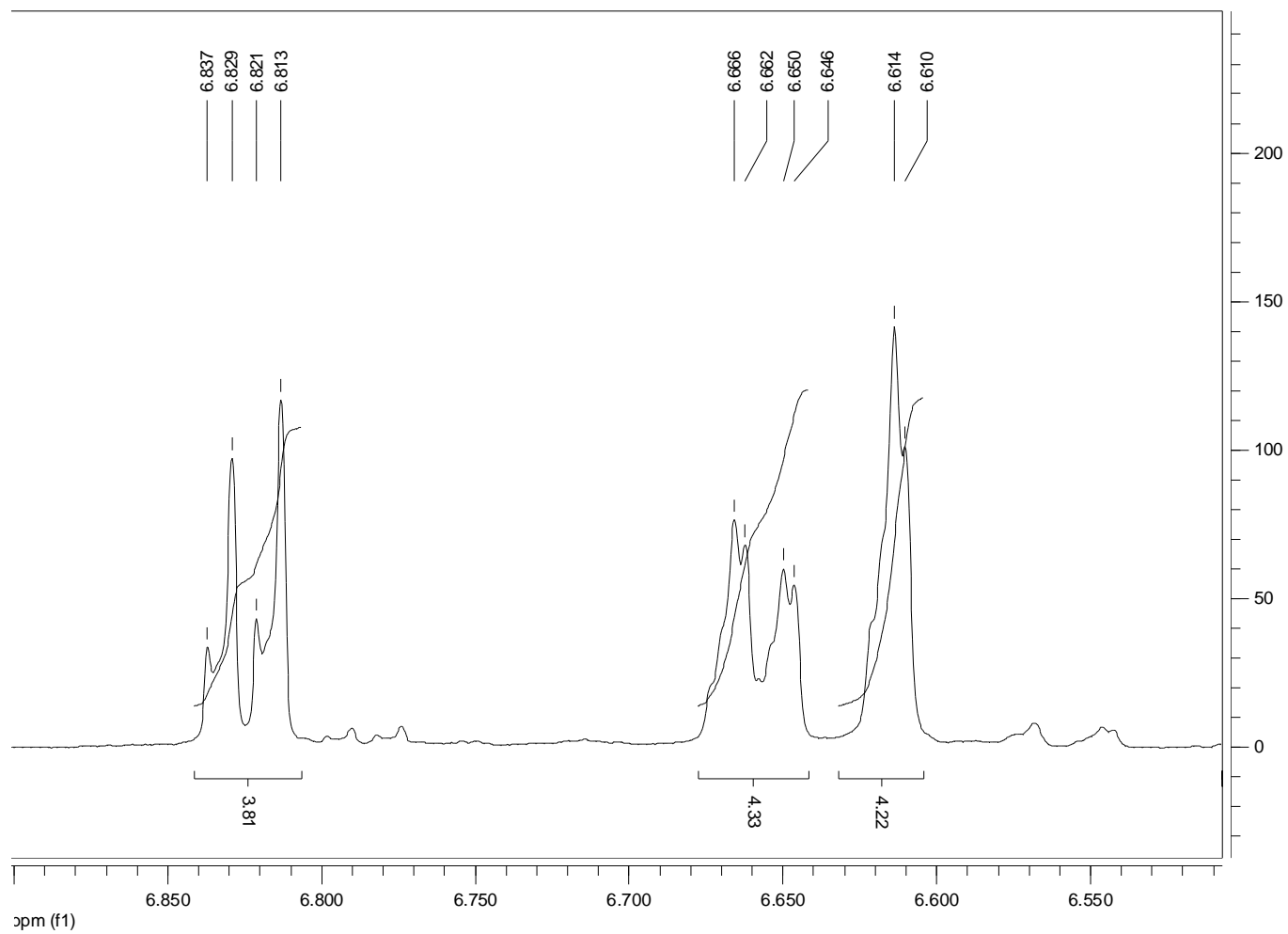


ESPECTRO 31- Espectro de RMN ^1H da Amostra F30/31A4 na região entre 4,177 e 4,014 ppm

ESPECTRO 32- Espectro de RMN ^1H da Amostra F30/31A4 dos picos 2,266 ppm e dos multipletos 1,775 e 1,623 ppm.



ESPECTRO 33- Espectro de RMN de ^{13}C da Amostra F30/31A4 em CDCl_3 em 125 MHZ

ESPECTRO 34- Espectro de RMN ^{13}C da amostra F30/31 A 4 nas regiões de 77,27 e 76,49 ppm

ESPECTRO 35- RMN ^1H da Amostra OLUT 40 em CHCl_3 em 500 MHZ

