

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

Óleo e biodiesel de uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng)

Andreza Cruz Barreto

**Manaus - Amazonas
Novembro - 2010**

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

Andreza Cruz Barreto

Óleo e biodiesel de uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Orgânica.

Orientador: Dr. Sergio Massayoshi Nunomura

**Manaus - Amazonas
Novembro - 2010**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAM
Bibliotecário Flaviano Lima de Queiroz - CRB 11/255

B273o

Barreto, Andreza Cruz

Óleo e biodiesel de uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng) /
Andreza Cruz Barreto— Manaus: UFAM/ Instituto de Ciências Exatas, 2010.
174 f.: il. ; 30 cm

Orientador: Sergio Massayoshi Nunomura

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

1. Amazônia 2. Palmeira 3. Biodiesel 4. Energia elétrica 5. Plantas
oleaginosas 6. CLAE 7. perfil cromatográfico I. Nunomura, Sergio Massayoshi II
Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 62-634.5(811.3)(043.3)
CDD 633.85

Andreza Cruz Barreto

Óleo e biodiesel de uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Orgânica.

Aprovado em 16 de novembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sergio Massayoshi Nunomura
Instituto Nacional de pesquisas da Amazônia

Prof^a Dra. Ivoneide de Carvalho I. Barros
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior
Universidade do Estado do Amazonas

Dedico este trabalho aos meus pais, Carlos Augusto e Edílza, que com muito esforço me proporcionaram condições de obter esses conhecimentos, minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo seu eterno amor por nós;

Ao meu esposo, Ely Júnior, pelo amor, paciência e incentivo;

Ao meu pai, Carlos Augusto, meu grande amigo de todas as horas, a minha mãe Edilza, meu irmão Salomão, minhas irmãs Macrina e Alessandra e meus sobrinhos Eloisa, Fernanda e Felipe, pelo amor que nos mantém sempre unidos;

Ao meu querido orientador Dr. Sergio Nunomura, pelo apoio, paciência e sabedoria e conhecimentos direcionados ao meu aprendizado. Sou eternamente grata pelos ensinamentos e levarei pra toda minha vida,... Muito obrigada!

À minha cunhada, amiga e irmã Monique Castelo Branco, pela amizade, por sempre estar comigo nos bons e maus momentos;

À minha companheira de mestrado, Luz Piedad pela amizade e por sempre estar disposta a compartilhar seus conhecimentos e experiências.

Aos amigos do LAPAAM: Zelina, Banny, Dulcimar, Marycleuma, Suniá, Magno, Rita Cynara, Kethellin, Rita Nunomura, Ellen e Patrícia, pela amizade e carinho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realização do curso de mestrado;

Ao Instituto de Pesquisas da Amazônia onde realizei minhas atividades experimentais.

Ao Centro de Biotecnologia da Amazônia pelas análises realizadas na Central Analítica.

À FAPEAM e a CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

A *Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng é conhecida popularmente como uricuri, pertence à família Arecaceae, uma palmeira, cujas amêndoas de seus frutos apresentam grande potencial de óleo, podendo ser utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel. Este trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo extraído da sua amêndoa, a fim de agregar valor a esse produto. Dois lotes de óleo foram obtidos da Comunidade do Roque localizada na Reserva Extrativista do Juruá (AM). A caracterização físico-química do óleo foi realizada utilizando métodos oficiais, índices de acidez, índice de iodo, índice de peróxido, índice de saponificação, determinação da massa específica e do material insaponificável. O lote 1 apresentou baixo índice de acidez enquanto o lote 2 apresentou índice de acidez elevado. O teor de material insaponificável foi baixo para os dois lotes. A composição da cadeia graxa obtida por CG-FID por dois métodos, apresentou a predominância de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados e de cadeias curtas. A análise da qualidade do biodiesel foi realizada por CLAE em modo normal e reverso com um detector de UV (215 nm). O método em modo normal desenvolvido não poderá ser empregado na análise de conversão de biodiesel porque os diferentes componentes de uma mistura de biodiesel apresentam resposta diferente ao detector e vários dos FAMES coeluem. Na análise em modo reverso foi possível identificar os FAMES, com boa resolução e rapidez de análise. A quantificação dos ésteres de ácidos graxos foi realizada por padronização externa e através do teor de éster foi possível obter a pureza do biodiesel. O lote 1, com acidez baixa foi submetido a reação de transesterificação por catálise básica avaliando o emprego de três diferentes catalisadores pela via metílica na proporção molar de 1:6 (óleo:álcool). O melhor resultado observado em termos de rendimento mássico, densidade e conversão em ésteres foi utilizando 1% de NaOH como catalisador a 50 °C por 2 horas. A transesterificação por catálise ácida foi realizada para o lote 2, devido seu elevado índice acidez. Três variáveis foram avaliadas: o tipo de álcool, que foi usado, metanol e etanol, na proporção molar de 1:9 (óleo:álcool), a temperatura e o tempo. A melhor condição em termos de rendimento mássico, densidade e conversão em ésteres foi pela via etílica a 75 °C, utilizando 1 M de HCl como catalisador. A extração do material insaponificável realizada em maior escala gerou um extrato hexânico onde este foi submetido a um fracionamento em coluna de sílica flash. As três frações, Fr4, Fr7 e Fr14 foram caracterizadas por CG-EM e RMN (¹H e ¹³C, COSY, HSQC, HMBC). A fração Fr4 foi identificada como uma mistura de hidrocarbonetos, a Fr7 como uma mistura de ésteres de ácidos graxos e a Fr14 como uma mistura de isômeros metil-*cis*-9,10-epoxiesteárico e metil-*trans*-9,10-epoxiesteárico.

ABSTRACTS

Scheelea phalerata Mart. ex Spreng (Arecaceae), popularly known as uricuri, is a native amazonian palm tree, which has seeds with significant amounts of oil that can be used in the production of biodiesel. This study aimed to chemically characterize the oilseed of uricuri in order to add value to this important non-timber forest product. Two lots of oilseeds were obtained from Comunidade do Roque, located in the Extractive Reserve of Juruá. The two lots of oilseed were submitted to standard physico-chemical methods used to analyze vegetable oil described by AOAC and Moretto and Fett: acid value, iodine value, peroxide value, saponification number, unsaponifiable matter and specific gravity. Lot 1 presented low acid value, whereas lot 2 a higher value. For both lots the unsaponified value was considered low. The fatty acid composition was obtained by GC-FID by two different methods and it could be observed that most of them were saturated with short carbon chain. In all experiments, biodiesel analysis was performed by HPLC with a UV detector (215 nm). In normal phase, it was not possible to separate all components of biodiesel mixtures. Moreover some of them have very different response to the detector; therefore it was not possible to analyze biodiesel by normal phase HPLC. In the reversed phase, the separation of all components could be accomplished with good separation and time analysis. The ester value was determined by the quantification of FAME by RP-HPLC using the external standard method. Lot 1, with low acid value, was converted into biodiesel by transesterification with methanol (molar proportion of 1:6) employing three different basic catalysts. The best result, considering the yield, the quality determined by the specific gravity and the conversion determined by ester value, was obtained using 1 % NaOH at 50 °C for 2 h. The acid catalysis in the transesterification process was studied with lot 2 due to its higher acid value. Three variables were evaluated: type of alcohol (methanol vs. ethanol), temperature and time. The best condition was achieved with ethanol at 75 °C, using as catalyst 1M of HCl. Some of the components of unsaponifiable matter were isolated by chromatography and their characterization was done by MS and NMR experiments (^1H and ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC). In fraction Fr4 a mixture of hydrocarbons was identified by GC-MS. In fraction Fr7, a mixture of methyl esters was identified by GC-FID. In fraction Fr14, a cis/trans mixture of 9-10-epoxy-stearic acid was identified.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação entre a estrutura de hexadecano (a) e palmitato de metila (b).....	8
Figura 2. Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool primário produzindo glicerol e ésteres (biodiesel).....	12
Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.....	13
Figura 4. Mecanismo de reação da transesterificação básica de triacilglicerol (adaptado de Schuchardt, <i>et al.</i> , 1998).....	15
Figura 5. Reação de esterificação de ácido graxo.....	16
Figura 6. Mecanismo de reação da transesterificação ácida de triacilglicerol (adaptado de Schuchardt, <i>et al.</i> , 1998).....	17
Figura 7. Número de artigos por método usado para caracterização de biodiesel.....	21
Figura 8. Moléculas de tri-, di-, monoacilglicerídeo e ácido graxo.....	23
Figura 9. <i>Scheelea phalerata</i> Mart. Ex Spreng. Palmeira, frutos e amêndoas.....	33
Figura 10. Três consecutivas e reversíveis reações. R1, R2, R3 e R' representam o grupo alquil.....	44
Figura 11. Perfil cromatográfico por CCDC-FN dos padrões de TG, DG, MG e amostra de óleo e biodiesel.....	45
Figura 12. Reações de transesterificação por catálise ácida; (a) via metílica a 75 °C; (b) via metílica a 80 °C; (c) via etílica a 75 °C; (d) via etílica a 85 °C.....	52
Figura 13. Análise por cromatografia em camada delgada comparativa do óleo de uricuri (O), material insaponificável extraído do lote 1 (MI1) e material insaponificável extraído do lote 2 (MI2).	60
Figura 14. Perfil cromatográfico em coluna apolar e polar do óleo de uricuri obtido por CG-DIC pelo método 1.....	62
Figura 15. Perfil cromatográfico em coluna apolar e polar do óleo de uricuri obtido por CG-DIC pelo método 2.....	64
Figura 16. Cromatogramas obtidos por CLAE a 215 nm em modo normal.....	67
Figura 17. Perfil cromatográfico a 215 nm em modo normal de uma amostra de biodiesel de uricuri obtido pela transesterificação catálise ácida pela via metílica a 75 °C. Concentração da amostra de 2 mg/mL. Método isocrático.....	68
Figura 18. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	69

Figura 19. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	70
Figura 20. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	71
Figura 21. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	72
Figura 22. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	72
Figura 23. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	73
Figura 24. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	74
Figura 25. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	74
Figura 26. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	75
Figura 27. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.....	76
Figura 28. Comparação entre o método desenvolvido por Di Nicola <i>et al.</i> , (2008) (A) com o método de análise 9 desenvolvido neste trabalho(B). Perfis cromatográficos a 210 nm.....	77
Figura 29. Curva analítica do FAME C12:0.....	78
Figura 30. Curva analítica do FAME C14:0.....	78
Figura 31. Curva analítica do FAME C16:0	79
Figura 32. Curva analítica do FAME C18:0	79
Figura 33. Curva analítica do FAME C20:0	79
Figura 34. Curva analítica do FAME C22:0	80
Figura 35. Curva analítica do FAME C18:1	80
Figura 36. Curva analítica do FAME C18:2	80
Figura 37. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos. Onde, (O) é o óleo, 1, 2, e 3 são as condições realizadas descrita na tabela 10. Placa eluída em hexano:éter etílico:ácido acético (80:16:4) e revelada em ácido fosfomolibdico 20% em etanol a 150 °C.....	82
Figura 38. Relação entre o rendimento e a densidade das reações de transesterificação por catálise básica.....	83

Figura 39. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 1% de NaOH como catalisador por 2 h a 50 °C (condição 1).....	84
Figura 40. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 2% de metilato de sódio como catalisador por 2 h a 50 °C (condição 2).....	85
Figura 41. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 0,25% de FASCAT 4350 como catalisador por 24 h a 120 °C (condição 3).....	86
Figura 42. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos e etílicos. Onde, (O) é o óleo, e 4, 5, 7 e 8 são as condições realizadas descrita na tabela 20. Placa eluída em hexano: éter etílico: ácido acético (80:16:4) e revelada em ácido fosfomolíbdico 20% em etanol a 150 °C.....	88
Figura 43. Relação entre o rendimento e a densidade das reações de transesterificação por catálise ácida.....	89
Figura 44. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 75 °C (condição 4).....	89
Figura 45. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 80 °C (condição 5).....	90
Figura 46. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 8 h a 80 °C (condição 6).....	91
Figura 47. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via etílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 75 °C (condição 7).....	92
Figura 48. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via etílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 85 °C (condição 8).....	93
Figura 49. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via etílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 8 h a 85 °C (condição 9).....	94

Figura 50. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos obtidos nas condições 4 e 5 em função do tempo.....	97
Figura 51. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres etílicos obtidos nas condições 7 e 8 em função do tempo.....	98
Figura 52. Gráfico da densidade versus o tempo de reação das condições reacionais 4, 5, 7 e 8 (tempo de reação 24 h).....	99
Figura 53. Gráfico do teor de ésteres em função do tempo de reação das condições reacionais 4, 5, 7 e 8 (tempo de reação 24 h).....	99
Figura 54. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos das alíquotas coletadas durante a reação 6 (via metílica a 80 °C por 8 h). O: óleo; F: padrão de FAME 16:0.....	100
Figura 55. Gráfico da densidade versus o tempo de reação das condições reacionais 6 e 9 (tempo de reação 8 h).....	100
Figura 56. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos das alíquotas coletadas durante a reação 9 (via etílica a 85 °C por 8 h). O: óleo; F: padrão de FAME 16:0.....	101
Figura 57. Gráfico do teor de ésteres em função do tempo de reação das condições reacionais 6 e 9 (tempo de reação 8 h).....	102
Figura 58. Análise por CCDC-FN das frações isoladas da coluna sílica flash. Placa eluída com hexano:acetato de etila (95:5). (a) revelada em anisalaldeído; (b) revelada em solução etanólica de ácido fosfomolibdico 20 %.....	103
Figura 59. Análise por CG da fração Fr4 isoladas da coluna sílica flash.....	104
Figura 60. Análise por CCDC-FN da fração Fr7 isolada da coluna sílica FLASH. Placa eluída em hexano:acetato de etila (95:5). Revelada em solução etanólica de ácido fosfomolibdico 20 %.....	105
Figura 61. Análise por CG da fração Fr14 isoladas da coluna sílica flash.....	107
Figura 62. Fração Fr14 (metil-cis-9,10-epoxiesteárico).....	107
Figura 63. Fração Fr14 (metil-trans-9,10-epoxiesteárico).....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões de qualidade do biodiesel.....	20
Tabela 2. Ácidos graxos saturados.....	24
Tabela 3. Ácidos graxos monoinsaturados.....	25
Tabela 4. Ácidos graxos poliinsaturados.....	25
Tabela 5. Métodos desenvolvidos para análise da cadeia graxa do óleo.....	43
Tabela 6. Valores médios da caracterização físico-química do óleo de uricuri	56
Tabela 7. Tempos de retenções dos padrões de FAME analisados por CG-DIC no método 1.....	61
Tabela 8. Composição da cadeia graxa do óleo de uricuri obtida por CG-DIC pelo método 1.....	61
Tabela 9. Tempos de retenções dos padrões de FAME analisados por CG-DIC no método 2	63
Tabela 10. Composição da cadeia graxa do óleo de uricuri obtida por CG-DIC pelo método 2	64
Tabela 11. Comparação da composição da cadeia graxa do óleo de uricuri entre os dois métodos por CG-DIC.....	65
Tabela 12. Tempos de retenção médios e áreas médias dos padrões de FAME injetados em modo normal. Volume de injeção 40 µL. Concentração: 5 mg/mL.....	66
Tabela 13. Tempos de retenção e áreas médias dos padrões de FAME injetados em modo reverso. Volume de injeção 40 µL. Concentração de 5 mg/mL.....	76
Tabela 14. Conversão do óleo de uricuri em biodiesel pela transesterificação via metílica pela catálise básica.....	81
Tabela 15. Quantificação do biodiesel obtido utilizando 1% de NaOH como catalisador a 50 °C por 2h.....	84
Tabela 16. Quantificação do biodiesel obtido utilizando 2% de metilato de sódio 30% como catalisador a 50 °C por 2h.....	85
Tabela 17. Quantificação do biodiesel obtido utilizando 0.25% de FASCAT 4350 como catalisador a 120 °C por 24h.....	86
Tabela 18. Conversão do óleo em biodiesel por diferentes condições reacionais.....	87
Tabela 19. Quantificação do biodiesel obtido pela via metílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 75 °C por 24h.....	90

Tabela 20. Quantificação do biodiesel obtido pela via metflica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 80 °C por 24h.....	90
Tabela 21. Quantificação do biodiesel obtido pela via metflica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 80 °C por 8h.....	91
Tabela 22. Quantificação do biodiesel obtido pela via etflica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 75 °C por 24h.	92
Tabela 23. Quantificação do biodiesel obtido pela via etflica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 85 °C por 24h.....	93
Tabela 24. Quantificação do biodiesel obtido pela via etflica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 85 °C por 8h.....	94
Tabela 25. Identificação dos picos majoritários da fração FR4 por CG-EM.....	104
Tabela 26. Composição em ésteres metflicos de ácidos graxos da fração Fr7.....	106
Tabela 27. Dados de RMN da fração Fr14 em comparação com dados da literatura.....	109

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Degradação de óleos e gordura por rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa.....	30
Esquema 2. Extração do material insaponificável.....	53
Esquema 3. Fluxograma da coluna em sílica FLASH, do material insaponificável do óleo de uricuri.....	54

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Análise por CG-MS da fração Fr4	127
ANEXO 2. Análise por RMN ^1H da fração Fr7	132
ANEXO 3. Análise por RMN ^1H , RMN ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC e CG-MS da fração Fr14	137

ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas
CCDC-FN	Cromatografia em Camada Delgada Comparativa em Fase Normal
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COSY	Correlation Spectroscopy
DG	Diacilgliceróis
DAD	Diode Array Detector
EtOH	Etanol
FR	Fase Reversa
FFA	Free Fatty Acid
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
g	Aceleração da gravidade
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
IA	Índice de Acidez
IS	Índice de Saponificação
II	Índice de Iodo
IP	Índice de Peróxido
MI	Material Insaponificável
MG	Monoacilgliceróis
MeOH	Metanol
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
TG	Triacilgliceróis

SUMÁRIO

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Esquemas.....	xv
Lista de anexos.....	xvi
Abreviaturas.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto e motivação.....	1
1.2 Palmeiras Oleaginosas.....	3
1.3 Biodiesel.....	6
1.3.1 Histórico do biodiesel.....	6
1.3.2 Definições.....	7
1.3.3 Características e Aspectos para introdução do biodiesel.....	7
1.3.4 Transesterificação.....	11
1.3.4.1 Transesterificação por catálise básica.....	14
1.3.4.2 Transesterificação por catálise ácida	16
1.3.5 Especificações e método de análise para caracterização de biodiesel.....	18
1.4 Óleos e gorduras.....	22
1.4.1 Composição e estrutura de óleos e gorduras.....	22
1.4.2 Propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais.....	27
1.4.3 Degradação de óleos e gorduras (hidrólise e rancidez oxidativa).....	29
1.5 Óleo de uricuri (<i>Scheelea phalerata</i> Mart. Ex Spreng.).....	31
2. OBJETIVOS.....	34
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Material.....	35
3.1.1 Obtenção do óleo de uricuri.....	35
3.1.2 Reagentes e solventes utilizados.....	35
3.2 Métodos.....	37
3.2.1 Caracterização físico-química do óleo	37
3.2.1.1 Índice de acidez – IA (MORETTO <i>et al.</i> , 1989).....	37
3.2.1.2 Porcentagem de ácidos graxos livres (%) (MORETTO <i>et al.</i> , 1989).....	37

3.2.1.3 Índice de saponificação – IS (HORWITZ, 2000; AOAC nº 920.160).....	38
3.2.1.4 Índice de iodo–II (Método de Wijs) (HORWITZ, 2000; AOAC nº 920.159)..	39
3.2.1.5 Índice de peróxido – IP (MORETTO <i>et al.</i> , 1989).....	39
3.2.1.6 Determinação do material insaponificável – MI (MORETTO <i>et al.</i> , 1989)....	40
3.2.1.7 Determinação da densidade do óleo e do biodiesel.....	41
3.2.2 Determinações da composição da cadeia graxa do óleo.....	41
3.2.2.1 Derivatização da amostra de óleo.....	42
3.2.2.2 Análise percentual de ésteres metílicos da amostra de óleo.....	43
3.2.3 Análise qualitativa por cromatografia em camada delgada em fase normal (CCDC-FN)	44
3.2.4 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	45
3.2.4.1 Instrumento cromatográfico.....	45
3.2.4.2 Desenvolvimento dos métodos de análise de biodiesel por CLAE.....	46
3.2.4.2.1 Análise em Modo Normal.....	46
3.2.4.2.2 Análise em Modo Reverso.....	46
3.2.4.2.3 Quantificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos pelo método de padrão externo.....	47
3.2.5 Síntese do biodiesel.....	48
3.2.5.1 Transesterificação por catálise básica.....	48
3.2.5.1.1 Transesterificação por catálise básica homogênea.....	48
3.2.5.1.2 Transesterificação por catálise básica heterogênea.....	49
3.2.5.2 Transesterificação por catálise ácida.....	49
3.2.5.2.1 Transesterificação por catálise ácida via metílica.....	50
3.2.5.2.2 Transesterificação por catálise ácida via etílica.....	51
3.2.5.3 Monitoramento do curso da reação.....	51
3.2.6 Estudo fitoquímico do material insaponificável.....	52
3.2.6.1 Extração do material insaponificável.....	52
3.2.6.2 Fracionamento cromatográfico do material insaponificável do óleo de uricuri.....	53
3.2.6.3 Identificação estrutural das frações isoladas.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Caracterização físico-química do óleo.....	56
4.1.1 Índice de acidez e % de ácido graxo livre.....	56
4.1.2 Índice de saponificação.....	57

4.1.3 Índice de iodo.....	58
4.1.4 Índice de peróxido.....	58
4.1.5 Densidade.....	59
4.1.6 Determinação do material insaponificável	59
4.2 Determinações da composição da cadeia graxa do óleo.....	60
4.2.1 Método 1	60
4.2.2 Método 2.....	62
4.2.3 Comparação entre o Método 1 e Método 2.....	65
4.3 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	65
4.3.1 Análise em Modo Normal.....	65
4.3.2 Análise em Modo Reverso.....	69
4.3.2.1 Quantificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos pelo método de padrão externo.....	77
4.4 Síntese do biodiesel.....	81
4.4.1 Transesterificação por catálise básica homogênea e heterogênea.....	81
4.4.2 Transesterificação por catálise ácida: via metílica x via etílica.....	87
4.4.3 Monitoramento do curso da reação.....	96
4.5 Estudo fitoquímico do material insaponificável.....	102
4.5.1 Extração do material insaponificável.....	102
4.5.2 Identificação das frações isoladas.....	103
4.5.2.1 Identificação da Fr4.....	103
4.5.2.2 Identificação da Fr7.....	104
4.5.2.3 Identificação da Fr14	106
5. CONCLUSÃO.....	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
ANEXOS.....	127

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contexto e motivação

A Amazônia abrange quase 60% do território nacional, abrigando abundante biodiversidade, que representa uma das maiores potencialidades e patrimônio do Brasil e do mundo neste novo milênio (ABRANTES, 2002).

Possuindo a maior rede hidrográfica do mundo, a Amazônia candidatou-se ao posto de maior produtor potencial de energia hídrica brasileira. Entretanto, a construção dessas barragens, foi realizada nas décadas de 70 e 80 sem considerar os impactos econômicos, sociais e, sobretudo, ambientais que essas barragens criariam (ROCHA *et al.*, 2002).

Esse modelo de oferta de energia acompanhou o modelo de distribuição de renda ampliando a geração centralizada de energia beneficiando o mercado “capital” que se encontra nas cidades mais importantes da Amazônia e nos projetos eletrointensivos, o que gerou também um esquecimento das populações dispersas na Amazônia, com densidades populacionais às vezes menores que 1 hab/Km², mas que no total atingem cerca de 20 milhões de habitantes sem oferta adequada de energia (ROCHA *et al.*, 2002).

A forma dispersa em que as comunidades isoladas da região se distribuem e ainda a disposição ao longo às calhas dos rios, faz com que as extensões de linhas de distribuição de energia a partir das centrais localizadas nas sedes dos municípios sejam descartadas na grande maioria dos casos, em função principalmente dos altos custos que representam as extensões dessas linhas e das dificuldades de transposição dos acidentes geográficos que se interpõem (grandes áreas de florestas, lagos, rios, etc.). Assim, apenas 32 das mais de 4.600 comunidades isoladas do Amazonas (0,7 %) são supridas por energia elétrica por meio da concessionária responsável (CORREIA, 2005).

Outra consequência desse modelo é a adoção de geração térmica usando óleo diesel para o fornecimento de energia elétrica para as populações das sedes municipais não servidas pela energia elétrica hídrica (ROCHA *et al.*, 2002). Porém, os altos custos da geração a óleo diesel motivados principalmente pelo alto custo do combustível, pelas dificuldades de abastecimento e manutenção dos sistemas de geração e distribuição, aliados a baixa renda dos moradores locais, inviabilizam as comunidades isoladas como nichos de mercado para este tipo de geração.

A falta de acesso à energia elétrica é diretamente responsável pelo baixo índice de desenvolvimento humano das populações residentes nas comunidades isoladas localizadas na Amazônia. A energia elétrica é reconhecida como um recurso fundamental para garantir um mínimo de qualidade vida como o calor para preparo de alimentos, a purificação de água e a conservação de alimentos, que são os reais contribuintes da pobreza (BATLIWALA, 1995). O desafio do atendimento em energia elétrica no Brasil, em especial na Amazônia, é proporcional ao enfrentamento do alto nível desigual social e regional do país (BRASIL, 2003).

Uma das alternativas mais promissoras na geração local de energia elétrica é o emprego de recursos naturais de forma manejada, em especial, dos óleos vegetais extraídos de espécies oleaginosas nativas que podem ser utilizados como matéria-prima na produção de biodiesel. O biodiesel é um combustível renovável que pode substituir óleo diesel de petróleo que é poluente e não renovável, por ser de origem fóssil. Entretanto, no contexto amazônico, a produção de biodiesel pode ser prejudicial ao homem e meio-ambiente, caso não leve em consideração a origem dos óleos vegetais; pois estudos demonstram que a derrubada de florestas para o plantio de espécies oleaginosas domesticadas seria responsável por uma emissão muito maior de gases que contribuem

para o efeito estufa, do que seria possível reduzir com o seu uso (RIGHELATO *et al.*, 2007; SCHARLEMANN *et al.*, 2008).

A conservação da floresta amazônica é de suma importância, pois a sobrevivência dela e de seus residentes depende do sucesso das estratégias de desenvolvimento em atender as necessidades econômicas dessas pessoas, e ao mesmo tempo, manter a biodiversidade da floresta (CLAY *et al.*, 2000).

Portanto a exploração manejada e sustentada de espécies oleaginosas nativas oriundas da biodiversidade Amazônica, especialmente aquelas que ocorrem em adensamentos florestais, é uma alternativa que concilia a geração de energia elétrica, o risco ambiental e a sustentabilidade, que implica em considerar as relações de mútua influência entre economia, ambiente e sociedade (BRUYN *et al.*, 1999).

Na paisagem amazônica podem-se encontrar diversas espécies florestais, madeiras e não-madeiras, com grande expressão econômica pelo elevado valor dos produtos dela retirados. Destaca-se entre essa vegetação, um grande número de palmeiras que estão presentes em quase todos os habitats (MIRANDA *et al.*, 2001).

1.2 Palmeiras Oleaginosas

A palavra palma é de origem remota. Os povos itálicos aplicavam-na à tamareira (*Phoenix dactylifera*) da África Mediterrânea e do Oriente Médio. Os gregos chamavam-na de *fóinix*, palavra de origem fenícia. Essa palavra, por influência árabe e aramaica, foi aplicada à antiga cidade de Palmira, com o significado de “cidade onde havia palmas”. Esta família juntamente com as árvores, arbustos, gramados e plantas rasteiras, constitui elementos componentes de parques e jardins em climas mais quentes. São as plantas mais características da flora tropical, com capacidade de transmitir ao meio em que são

cultivadas algo do aspecto exótico e do fascínio das regiões tropicais (LONRENZI *et al.*, 2004).

As palmeiras estão entre as plantas mais antigas do globo, e seus vestígios remotam a mais de 120 milhões de anos. A maior ocorrência de gêneros e espécies verifica-se nas regiões tropicais da Ásia, Indonésia, Ilhas do Pacífico, e Américas. O Brasil é muito rico em espécies de palmeiras, sendo assim plenamente justificada a denominação “Pindorama”, aplicada pelos indígenas para designar o território ocupado no país pelas palmeiras (LORENZI *et al.*, 2004).

As palmeiras são da família Arecaceae (Palmae) e estão representadas por cerca de 2.600 espécies reunidas em mais de 240 gêneros (LONRENZI *et al.*, 2004), sendo que a Amazônia contém aproximadamente 50 % dos gêneros e 30 % das espécies (MIRANDA *et al.*, 2001). As espécies da família Arecaceae estão adaptadas em diversos tipos de habitats, como floresta de terra firme, floresta de campinarana, florestas periodicamente inundadas e em diversos ambientes degradados. Muitas palmeiras demonstram ser resistentes ao desmatamento e as queimadas, o que justifica sua ocorrência e às vezes em grande densidade (MIRANDA *et al.*, 2001).

No Brasil, a chamada Zona dos Cocais abrange extensas regiões do Norte e Nordeste, caracterizando-se pelos babaçuais (*Orbignya phalerata*), carnaubais (*Copernicia prunifera*) e buritizais (*Mauritia flexuosa*) e, em direção ao oeste, os carandazais (*Copernicia alba*). Outros adensamentos de espécies oleaginosas conhecidos são: na Amazônia, os tucumãs (*Astrocaryum aculeatum*), inajás (*Maximiliana maripa*), marajás (*Bactris acanthocarpa*), jarinas (*Phytelephas macrocarpa*), açais (*Euterpe oleracea*); jerivás (*Syagrus romanzoffiana*), juçaras (*Euterpe edulis*), butiás (*Butia capitata*); no centro-leste, os licuris (*Syagrus coronata*), buris (*Allagoptera campestris*); em certos trechos da Serra do Mar pelos indaiás (*Attalea compta*), icás (*Lytocaryum hoehnei*), patis

(*Syagrus botryophora*) e à beira-mar pelos guriris (*Allagoptera arenaria*), tucuns (*Bactris glaucescens*). Estranhamente, registram-se no interior de São Paulo, duas formações isoladas e densas de uma espécie de *Attalea* a que chamam de babaçu (BARBOSA, 1903; LORENZI *et al.*, 2004).

As palmeiras constituem um dos componentes mais característicos da paisagem amazônica. Muitas delas são de grande importância econômica pelos diferentes produtos que delas podem ser obtidos e principalmente destinados à alimentação humana (LORENZI *et al.*, 2004). O valor econômico, ecológico, ornamental e alimentar das palmeiras é muito grande e seu estudo é muito importante. Todas as partes de uma palmeira são aproveitadas de alguma maneira, desde a alimentação até o uso medicinal (MIRANDA *et al.*, 2001).

A *Astrocaryum aculeatum* G. Mey. (Tucumã do Amazonas) é o exemplo de maior aproveitamento de um produto amazônico. A polpa fornece um óleo, 30-48 % do peso da polpa que apresenta um alto valor para as indústrias alimentícias e de cosméticos. Também apresenta o mais elevado potencial de pró-vitamina A (β -caroteno), além do alto valor energético. O caroço (tegumento e amêndoa), o tegumento pétreo e negro é um excelente combustível sólido para geração de energia (CHAVES *et al.*, 1947). Recentemente, Barbosa *et al.* (2009) mostraram que os óleos de tucumã do Amazonas extraído das amêndoas podem ser aproveitados na produção de biodiesel.

Outras palmeiras amazônicas como babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.), dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.), murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.), uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng.) apresentam grande potencial de óleo, podendo ser utilizado como matéria-prima na fabricação desse combustível (CORREIA *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2007; PIOCH *et al.*, 2005).

1.3 Biodiesel

1.3.1 Histórico do biodiesel

A crise energética de 1973, iniciada devido aos acelerados e incontidos aumentos do petróleo, causou uma nova consciência mundial a respeito dos preços do petróleo e consumo de energia, especialmente quando originária de fontes não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (PARENTE, 2003).

A aplicação de óleos vegetais como combustíveis começou em 1898 na Feira Mundial de Paris, onde Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim. Porém a utilização direta de óleos vegetais nos motores possuía um inconveniente da queima incompleta, formação de depósitos no motor, alta viscosidade, baixa volatilidade, bem como o mau cheiro devido à formação da acroleína, uma substância nociva a saúde (PAHL, 2008; LIMA *et al.*, 2007).

Visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e o aumento da volatilidade, algumas alternativas vêm sendo estudadas tais, como: diluições, microemulsões, craqueamento e transesterificação. As pesquisas relacionadas com o processo de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta mostraram-se bastante promissoras, pois os ésteres formados (biodiesel) na reação apresentaram características muito próximas às do óleo diesel, permitindo o uso direto no motor sem qualquer adaptação. (DEMIRBAS, 2003; FUKUDA *et al.*, 2001; LIMA *et al.*, 2007; MEHER *et al.*, 2006).

Outro aspecto que tem incentivado a pesquisa de combustíveis renováveis é a conscientização de que muitos problemas ambientais como o aumento da temperatura média global, alterações no perfil das precipitações pluviométricas, e a elevação do nível dos oceanos tem sido provocada pelo aumento das emissões de poluentes por combustíveis fósseis, que poderá ser catastrófica frente à contínua tendência de aumento da população (PATTERSON *et al.*, 2008; QUADRELLI *et al.*, 2007). Diante disso, a

criação e a manutenção de programas voltados à investigação de fontes renováveis de energia foram fortemente incentivadas em vários países (LIMA, 2004).

No Brasil, o biodiesel foi inserido na matriz energética brasileira, a partir da criação de seu marco regulatório, através da Lei nº 11097/2005 e fixou percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado. Preliminarmente, esses percentuais deveriam ser de 2 % entre 2008 e 2012, e de 5 % a partir de 2013. No entanto, conforme a Resolução nº 02/2008 do Conselho Nacional de Política Energetica (CNPE), esse percentual foi reduzido para 3 %. (CNPE, 2008).

1.3.2 Definições

A Lei nº 11097/2005 define o biodiesel como sendo “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Quimicamente de acordo com os órgãos americanos *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e *National Diesel Board* definiram o biodiesel como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal (MEHER *et al.*, 2004; PAHL, 2008; RAMOS, 1999). O biodiesel pode ser obtido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta, como etanol e metanol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (SCHUCHARDT *et al.*, 1998)

1.3.3 Características e aspectos para introdução do biodiesel

Com relação à composição química, o óleo diesel é constituído de uma mistura composta principalmente de hidrocarbonetos, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de

carbono e o biodiesel, uma mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com valor médio de carbono de 12 a 18, apresentando semelhanças ao óleo diesel nas suas propriedades físico-químicas e pouca diferença em termos de propriedades moleculares (NWAFOR, 2004; PETROBRÁS, 2008). A figura 1 mostra a similaridade entre as estruturas do hexadecano (a), componente referência para o óleo diesel, e o palmitato de metila (b), componente de referência para o biodiesel.

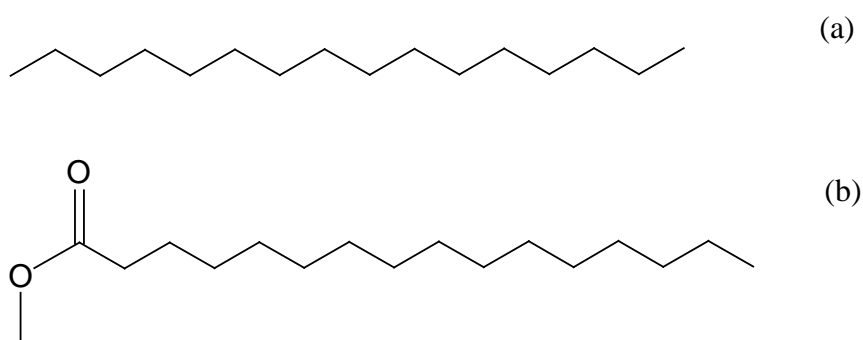


Figura 1. Comparação entre a estrutura de hexadecano (a) e palmitato de metila (b).

Entretanto, o biodiesel apresenta uma vantagem importante com relação ao diesel, o fato de ser um composto oxigenado, terá um melhor comportamento frente ao processo de combustão. Em um processo ideal de combustão todo carbono presente na composição do (bio)combustível é convertido em CO₂ e o nitrogênio presente no ar é liberado novamente, sem sofrer qualquer transformação química. No entanto, numa combustão real, parte do carbono permanece como hidrocarboneto (HC) e outra parte como monóxido de carbono (CO) e/ou aldeídos, enquanto o nitrogênio é parcialmente convertido em óxidos de nitrogênio (NO_x). Além disso, a emissão de gases poluentes é menor para o biodiesel em comparação com o diesel. (NWAFOR, 2004; PATTERSON *et al.*, 2008).

Além da vantagem já citada anteriormente, podemos destacar as seguintes características:

- O biodiesel é livre de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO₂ (gás que provoca a formação da chuva ácida) e de compostos cancerígenos (COSTA *et al.*, 2000; PINTO *et al.*, 2005).
- O biodiesel apresenta maior ponto de fugor comparado ao diesel (temperatura mínima onde a mistura combustível/ar torna-se inflamável), significa dizer que o biodiesel não é inflamável nas condições de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança em seu uso (COSTA *et al.*, 2000; VAN GERPEN *et al.*, 2004).
- Possui teor médio de oxigênio em torno de 11%. Isso contribui para uma combustão mais completa e eficiente com relação ao diesel (COSTA *et al.*, 2000).
- O biodiesel possui alto índice de cetano, causando elevado poder de auto-ignição e combustão (GRABOSKI *et al.*, 1998; COSTA *et al.*, 2000; PINTO *et al.*, 2005).
- Possui viscosidade apropriada para a queima nos motores a ciclo diesel, refletindo no mecanismo de atomização do jato de combustível no processo de combustão (COSTA *et al.*, 2000).
- É atóxico, menos poluente, totalmente degradável (BOZBAS, 2005; COSTA *et al.*, 2000).

O biodiesel proveniente de óleos vegetais cuja composição química da cadeia graxa seja curta e saturada (características de algumas oleaginosas da Amazônia, como babaçu, tucumã, uricuri e murumuru), apresenta maior estabilidade oxidativa, devido o baixo teor de ácidos graxos insaturados (CORREIA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2009).

Porém o biodiesel apresenta também algumas desvantagens muito discutidas recentemente. Abaixo estão listados alguns pontos negativos ao uso do biodiesel:

- Um maior ponto de névoa, ou seja, uma maior temperatura inicial de cristalização do óleo. Ao contrário da gasolina, o biodiesel e diesel de petróleo podem congelar ou formar géis quando a temperatura aproxima-se de 0 °C, causando vários problemas operacionais como entupimento do filtro de combustível e dificuldade de bombeamento do combustível do tanque para o motor (COSTA *et al.*, 2000).
- O alto preço do biodiesel porque a maior parte do biodiesel produzido utiliza óleos vegetais como matéria-prima, que são caros, assim o preço ainda não é competitivo com o diesel de petróleo (HAAS *et al.*, 2006).
- A substituição de áreas florestais destinadas ao plantio de alimentos para a plantação de matéria-prima para produção de biocombustíveis (RUNGE *et al.*, 2007)

Esses pontos são importantes quando analisamos certos aspectos que reforçam a necessidade de viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética:

- Aspecto ambiental – O biodiesel quando de origem vegetal, contribui para o ciclo de carbono na atmosfera e por isso é considerado renovável, já que o CO₂ emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas oleaginosas que irão produzi-lo (fotossíntese), causando um impacto menor no aquecimento do planeta (QUINTELLA *et al.*, 2009; RIGHELATO *et al.*, 2007). Dessa forma, o biodiesel possibilitaria o Brasil o atendimento dos compromissos firmados no âmbito do Protocolo de Kyoto sobre a redução de emissões de gases que provocam o efeito estufa.

- Aspecto econômico – A dimensão e a diversidade do mercado de biodiesel permitirão independência de fornecedores, reduzindo as importações de petróleo, por que produz sua própria energia. Proporcionará também geração de emprego através do desenvolvimento econômico regional (QUINTELLA *et al.*, 2009; CORREIA, 2005).
- Aspecto social – Desenvolvimento rural associado à extração de matéria- prima de forma sustentável e a utilização de biodiesel como alternativa energética para comunidades isoladas. A cadeia produtiva do biodiesel tem grande potencial de geração de emprego, promovendo dessa forma inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial da agricultura familiar e do extrativismo sustentável (CORREIA, 2005).

1.3.4 Transesterificação

A principal rota de obtenção de biodiesel é a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com alcoóis (metanol ou etanol), usando a catalise básica (COSTA *et al.*, 2000).

A reação de transesterificação é considerada o processo químico mais viável economicamente, no momento, em todo o mundo para a produção do biodiesel. Consiste em reagir um lipídeo (conhecidos como triacilglicerídeos) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), na presença de um catalisador (base ou ácido), resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, denominado de biodiesel, e glicerol, conforme ilustra a figura 2. Cada molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de álcool produzindo uma molécula de glicerina e três moléculas de éster de ácido graxo. O excesso de álcool é utilizado para aumentar o rendimento em ésteres, e

favorecer o deslocamento químico dos reagentes para os produtos, permitindo ainda, a separação do glicerol formado. (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998; MEHER, *et al.*, 2006).

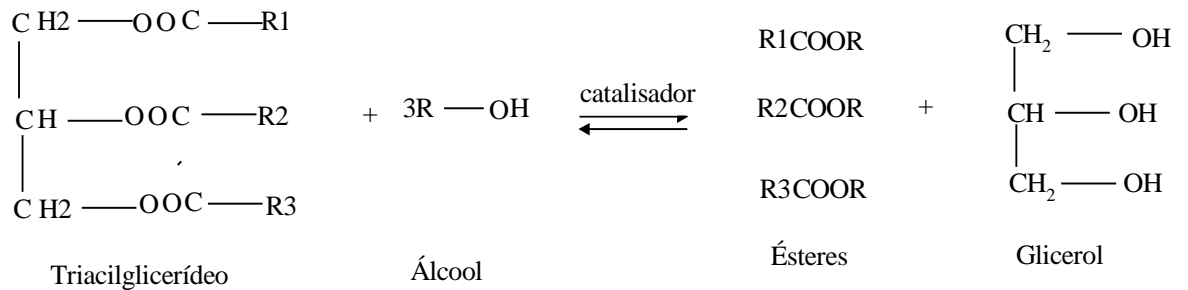


Figura 2. Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool primário produzindo glicerol e ésteres (biodiesel).

Sendo, R1, R2 e R3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R o grupo alquílico do álcool.

Nesta reação é promovida a quebra da molécula do triacilglicerídeo (TG), por uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoacilglicerídeos (MG) e os diacilglicerídeos (DG) são os intermediários. Inicialmente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diacilglicerídeo, depois em monoacilglicerídeo e, finalmente, em glicerol (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998), produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (MOTA *et al.*, 2009). A reação em etapas está apresentada na Figura 3.

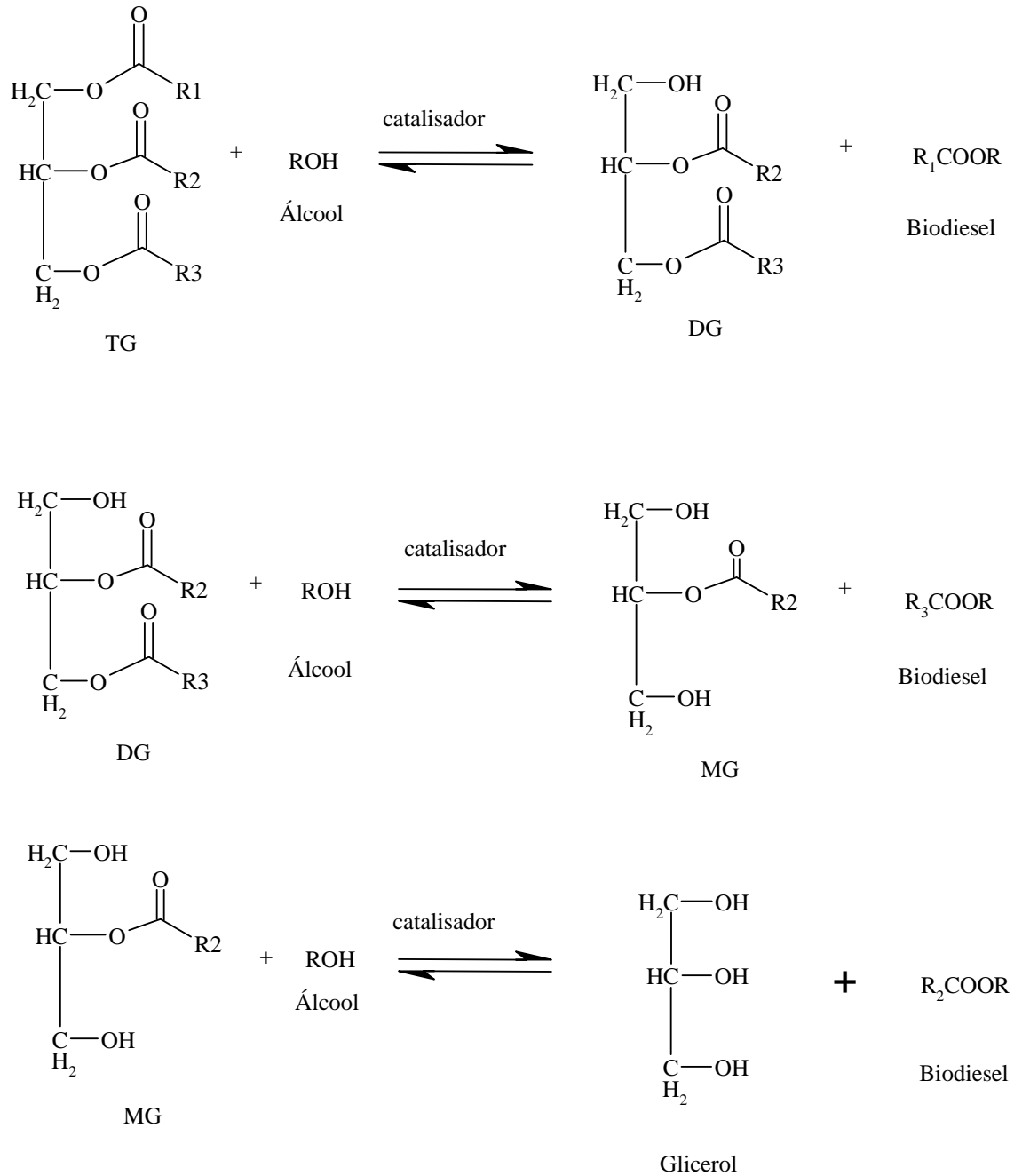


Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo: álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação (FUKUDA *et al.*, 2001; MEHER, *et al.*, 2006).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido, básico ou enzimático, porém ela ocorre de maneira mais rápida em meio alcalino, observando bom rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais utilizados são KOH e NaOH (MEHER, *et al.*, 2006; SCHUCHARDT, *et al.*, 1998).

Apenas os alcoóis de cadeia curta, como metanol e etanol, propanol, butanol, devem ser usados na transesterificação. Dentre os citados, o metanol e o etanol são os mais utilizados, onde o metanol por razões econômicas e fatores relacionados ao processo tem tido maior preferência (FUKUDA *et al.*, 2001; QUINTELLA *et al.*, 2009). O metanol é mais barato e possui uma cadeia mais curta e maior polaridade, propriedade essa que torna mais fácil a separação do éster e a glicerina. No entanto, o uso de etanol no processo é atrativo no ponto de vista ambiental, já que este álcool é produzido de fonte renovável e não é tóxico, ao contrário do metanol. Além disso, o Brasil atualmente tem uma grande oferta de álcool etílico (QUINTELLA *et al.*, 2009;).

1.3.4.1 Transesterificação por catálise básica

A transesterificação via catálise básica é o meio mais comum para a produção de biodiesel atualmente. O mecanismo de reação da transesterificação básica está mostrado na figura 4.

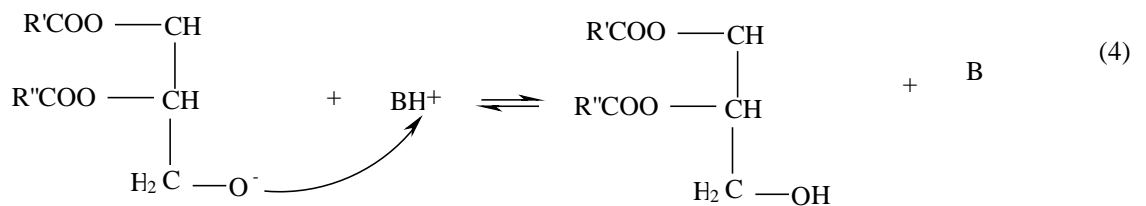
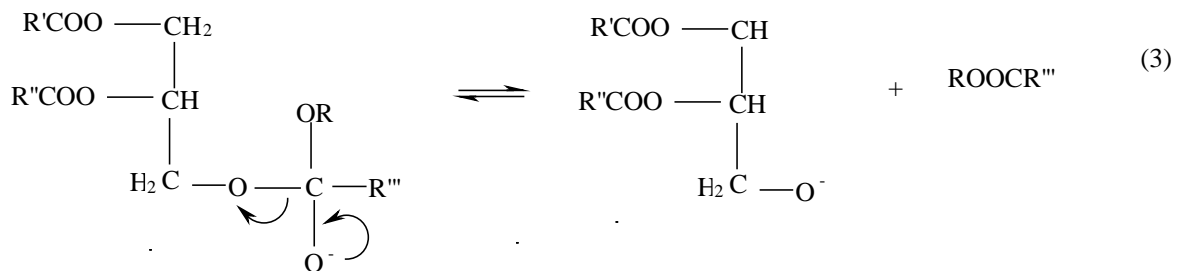
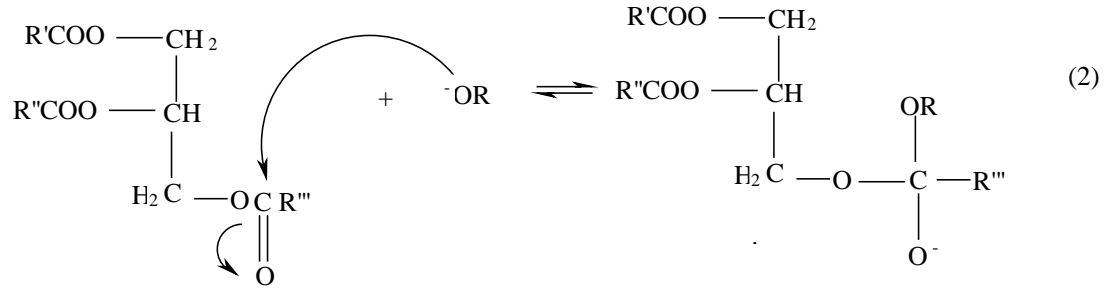


Figura 4. Mecanismo de reação da transesterificação básica de triacilglicerol (adaptado de Schuchardt, *et al.*, 1998).

Sendo R', R'' e R''' os grupos alquila de cadeia longa do ácido graxo e R o grupo alquílico do álcool.

Na pré-etapa 1 ocorre a reação da base com o álcool formando o ânion RO⁻. Na etapa 2, ocorre o ataque nucleofílico do ânion RO⁻ ao carbono carboxílico de um dos três grupos de éster do triacilglicerol formando um composto intermediário. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion (3), o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação 1, regenera a base de

partida e produz, neste caso, um diacilglicerídeo (4). Reações similares irão ocorrer com os diacilglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, e finalmente a glicerina.

A catálise básica não pode ser aplicada quando o óleo apresenta altos teores de ácido graxo livre (índice de acidez superior a 5), pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante a reação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação das fases (biodiesel e glicerina) no final do processo reacional, inviabilizando o processo. A separação das fases ocorre com rapidez quando é utilizado o metanol como álcool, isso ocorre devido a sua baixa solubilidade nos ésteres. No entanto, no caso do etanol, a separação pode ser dificultada devido a sua maior solubilidade nos ésteres (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998; MEHER, *et al.*, 2006).

1.3.4.2 Transesterificação por catálise ácida

A transesterificação pela catálise ácida não é fortemente influenciada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima, ou seja, os catalisadores ácidos podem reagir tanto com os ácidos graxos pela reação de esterificação (figura 5), quanto com os triacilgliceróis pela transesterificação. O mecanismo da reação de transesterificação pela catálise ácida está descrito na figura 6.

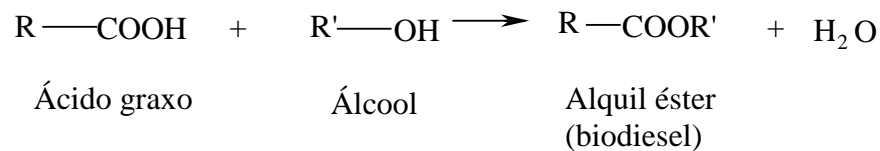


Figura 5. Reação de esterificação de ácido graxo.

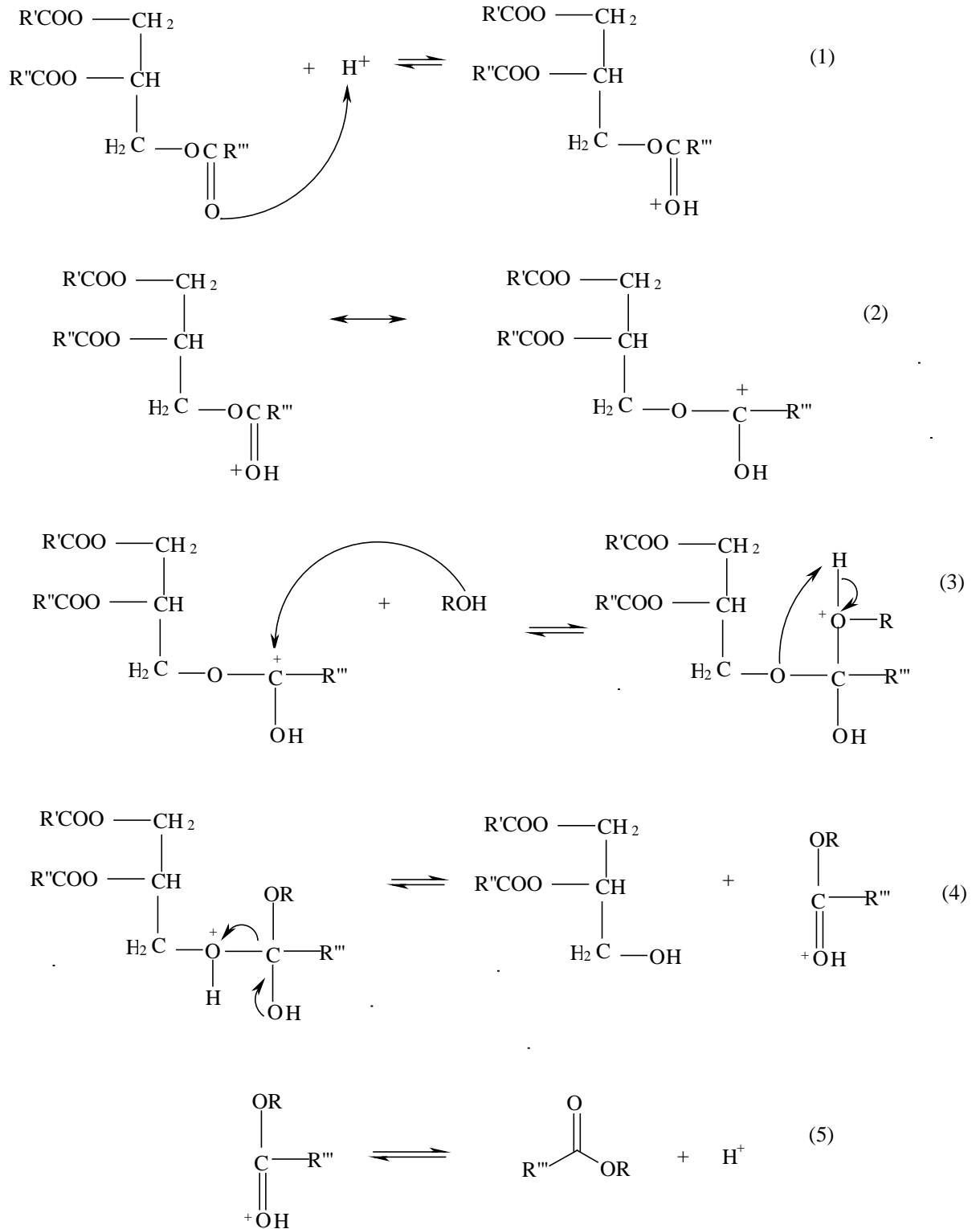


Figura 6. Mecanismo de reação da transesterificação ácida de triacilglicerol (adaptado de Schuchardt, *et al.*, 1998).

Inicialmente, ocorre a protonação da carbonila (1) do éster produzindo um composto com estrutura ressonante (2). A espécie em ressonância sofre um ataque nucleofílico do

álcool formando um composto intermediário (3). A adição do nucleófilo permite a eliminação do diacilglicerídeo (grupo abandonador) (4) para formar o novo éster e regenerar o catalisador H^+ (5) (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998).

Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados na catálise ácida, dentre os quais incluem-se o HCl, H_2SO_4 e ácidos sulfônicos. Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos em ésteres alquílicos, são reações muito lentas e requer elevadas temperaturas (SCHUCHARDT, *et al.*, 1998).

1.3.5 Especificações e métodos de análises para caracterização de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido de várias fontes de óleos vegetais, gorduras de animais e residuais, assim apresentam origem e características físico-químicas diversificadas. Então, é necessária a padronização e o controle de qualidade do biodiesel, a fim de garantir um bom desempenho no motor a diesel e para que seja introduzido e aceito no mercado. Deste modo, a Alemanha (primeiro país no mundo a definir e aprovar os padrões do biodiesel proveniente do óleo de canola como combustível), e outros países estabeleceram padrões e diretrizes para a qualidade do biodiesel (MEHER *et al.*, 2006).

As especificações brasileiras foram determinadas pela ANP nº 07 de 19 de março de 2008, e estão baseadas em normas internacionais já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados unidos (ASTM) (ANP, 2008). Elas são menos restritas, permitindo a produção de biodiesel, através de matéria-prima variada. Essa flexibilidade das especificações contribui não só para uma maior competitividade entre as matérias-primas, mas também para a diversificação da produção em termos regionais.

Os parâmetros de qualidade atribuídos ao biodiesel podem ser definidos em dois grupos, que são: características físico-químicas (índice de cetano, ponto de fulgor, viscosidade, destilação, e outros), e a composição química e pureza dos ésteres alquílicos

dos ácidos graxos (glicerina livre e total, índice de iodo, quantidade de mono-, di-, triacilglicerídeos e ácidos graxos livres etc.) (MEHER *et al.*, 2006).

Na tabela 1 estão listados alguns parâmetros para determinar a qualidade do biodiesel no Brasil e comparados com as normas Americanas e Européias.

Tabela 1. Padrões de qualidade do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	.	Límpido e isento de impurezas	.	.
Massa específica	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	.
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	.	.	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. *	°C	.	.	360
Resíduo de carbono dos, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,05	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,02	0,02	.
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	.	1	1	3
Número de cetanos *	.	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	por região	.
Ponto de fluidez (pour point - PP) *	°C	.	por região	.
Ponto de nuvem (cloud point - CP) *	°C	.	.	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	5	.
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	5	.
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	.
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	.
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	.
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	.
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	.
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	.
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	.
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6	6	.
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	.	12 max	.
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	.	1 max	.

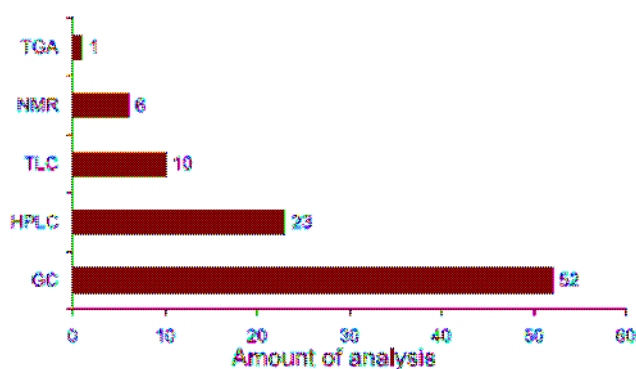
*parâmetros típicos da normalização do diesel mineral

A qualidade do biodiesel está diretamente relacionada ao seu teor de ésteres. A contaminação do biodiesel se deve à presença de mono-, di- e triacilgliceróis, material

insaponificável, álcool, glicerina, resíduo de catalisador, sabão e água. Portanto as etapas de separação e purificação do biodiesel são de grande importância para que tais impurezas sejam reduzidas ao valor mínimo aceitável pelas especificações vigentes (KNOTHE, 2006).

Vários métodos para analisar a qualidade do biodiesel e monitorar a reação de transesterificação têm sido desenvolvidos e publicados (FOGLIA *et al.*, 2004; HOLCAPEK *et al.*, 2001; KNOTHE, 2006; PINTO *et al.*, 2005).

Segundo Pinto *et al.*, (2005), 50,7% dos artigos publicados são de métodos empregados para a quantificação da composição de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) no diesel. De 134 artigos, 68 descrevem métodos para caracterização de biodiesel. Os métodos mais empregados são a Cromatografia Gasosa (CG) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A figura 7 mostra número de artigos por método usado para caracterização de biodiesel.



Fonte: Pinto *et al.*, 2005.

Figura 7. Número de artigos por método usado para caracterização de biodiesel.

A Cromatografia Gasosa ainda é a técnica mais usada, embora a aplicação da Cromatografia Líquida para análise de biodiesel tenha crescido nas últimas décadas. Segundo FOGLIA *et al.* (2004) o emprego da cromatografia gasosa apresenta algumas

desvantagens para análise de glicerídeos em biodiesel, tais como a necessidade de derivatização para melhorar a volatilidade das substâncias, tornando a CG limitada no monitoramento do processo de transesterificação, uso de padrões internos de glicerídeos, não especificação de ésteres alquílicos e de glicerídeos residuais, uso de diferentes padrões em função da matéria-prima empregada na produção de biodiesel, limitação na determinação dos ésteres alquílicos.

As maiores vantagens da CLAE sobre o CG são a baixa temperatura durante a análise; redução de risco de isomerização das duplas ligações; possibilidade de coletar frações para investigações posteriores; e todas as classes de lipídios neutros, incluindo ésteres alquílicos, ácidos graxos livres, triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos, são facilmente quantificadas. Além disso, dispensa a necessidade de derivatização, sendo apontada como uma alternativa para o monitoramento da reação de transesterificação. No entanto, a rapidez de análise, seletividade e sensibilidade são importantes parâmetros em CLAE que podem ser melhorados com a derivatização da amostra. Além disso, o número grande de informações obtidas através da CLAE pode ser interpretado como desvantagem, tendo em vista o grande número de compostos existentes no biodiesel. (FOGLIA *et al.*, 2004; KNOTHE, 2006; MEHER *et al.*, 2006).

1.4 Óleos e gorduras

1.4.1 Composição e estrutura de óleos e gorduras

Óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos sendo, portanto, uma classe de compostos contida no grupo dos lipídeos, cuja descrição relata como um grupo de compostos que ocorrem naturalmente e possui em comum uma rápida solubilidade em solventes orgânicos como hidrocarbonetos, clorofórmio, benzeno, éteres e alcoóis. Incluem uma

ampla diversidade de compostos, como ácidos graxos e seus derivados, e substâncias relacionadas biossinteticamente ou funcionalmente a esses compostos (CURI *et al.*, 2002).

Formados, principalmente, por moléculas de triacilgliceróis, que consistem em três cadeias longas de ácidos graxos esterificadas à uma molécula de glicerol, os óleos e gorduras diferem entre si pelo seu estado físico à temperatura ambiente (MEHER *et al.*, 2006; RINALDI *et al.*, 2007; HEIZIR *et al.*, 2004), onde os triacilglicerídeos líquidos são denominados óleos, que apresentam elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados; já os triglicerídeos sólidos ou pastosos são conhecidos como gorduras, havendo a predominância de ácidos graxos saturados (RINALDI *et al.*, 2007;).

Quando apenas duas, ou uma hidroxila estão esterificadas com ácidos graxos têm-se, respectivamente, um diacilglicerídeo e um monoacilglicerídeo (CURI *et al.*, 2002; CHRISTIE, 2008).

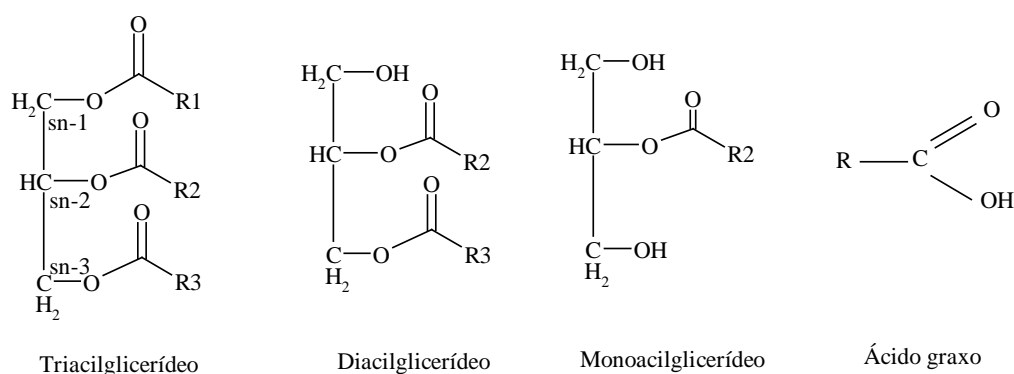


Figura 8. Moléculas de tri-, di-, monoacilglicerídeo e ácido graxo.

Os ácidos graxos das moléculas de tri-, di-, e monoacilgliceróis, que compõem os óleos, diferem pelo comprimento da cadeia carbônica, o número, orientação e posição de ligações duplas em suas cadeias (MEHER *et al.*, 2006); e a partir disso, pode-se simbolizá-los por uma notação abreviada. Assim o ácido esteárico, com dezoito átomos de carbonos saturados (disposto na tabela 2), é simbolizado por C 18:0 e o ácido oléico, com

dezoito átomos de carbono e uma dupla ligação entre os carbonos 9 e 10 (tabela 3), representa-se por C 18:1 (9). Os ácidos graxos poliinsaturados (tabela 4) podem ser representados por uma simbologia diferente, especialmente empregada na área de alimentos. Por exemplo o ácido linoléico, com dezoito átomos de carbono e uma dupla ligação entre o carbono 9 e 10 e outra entre o carbono 12 e 13, é representado por C 18:2 ω -6, que se refere à nomenclatura sistemática diferente da oficial descrita pela IUPAC (União Internacional Química Pura e Aplicada), onde é indicada a posição da primeira ligação dupla, em relação ao carbono mais afastado do grupo carboxila (CURI *et al.*, 2002; BRONDZ, 2002).

Tabela 2. Ácidos graxos saturados.

Nomenclatura Comum	Nomenclatura IUPAC	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
Láurico	Dodecanóico	C 12: 0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	C14: 0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	C16: 0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Esteárico	Octadecanóico	C 18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanoico	C 20: 0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanóico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracasanóico	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

Fonte: BRONDZ, 2002 e SAAD *et al.*, 2006

Tabela 3. Ácidos graxos monoinsaturados.

Nomenclatura Comum	Nomenclatura IUPAC	Símbolo	Fórmula
Otusílico	cis-4-decenóico	C 10:1 (4)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Capróleico	cis-9- decenóico	C 10:1 (9)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
Lauroleico	cis-5- dodecenóico	C 12:1 (5)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Lindérico	cis-4- dodecenóico	C12:1 (4)	C ₁₂ H ₂₂ O ₂
Miristóleico	cis-9-tetradecenóico	C14:1 (9)	C ₁₄ H ₂₆ O ₂
Palmitoleico	cis-9-hexadecenóico	C16:1 (9)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Petroselínico	cis-6-octadecenóico	C 18:1 (6)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Oléico	cis-9-octadecenóico	C 18:1 (9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Eládico	trans-9-octadecenóico	C 18:1 (t9)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Vacênico	cis-11- octadecenóico	C 18:1 (11)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Gadoleico	cis-9-eicosenóico	C20:1 (9)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Gadóico	cis-11- eicosenóico	C20:1 (11)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂
Cetoleico	cis-11-docosenóico	C 22:1(11)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Erúico	cis-13-docosenóico	C 22:1(13)	C ₂₂ H ₄₂ O ₂
Nervônico	cis-15-tetracosenóico	C24:1 (15)	C ₂₄ H ₄₆ O ₂

Fonte: BRONDZ, 2002 e SAAD *et al.*, 2006

Tabela 4. Ácidos graxos poliinsaturados.

Nome Comum	Nomenclatura IUPAC	Símbolo	Fórmula
Linoléico	cis-9, cis-12 octadecadienóico	C 18: 2 ω-6	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
α-Linolênico	cis-9, cis-12, cis-15 octadecatrienóico	C 18:3 ω-3 (9,12,15)	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
γ-Linolênico	cis-6, cis-9,cis-12 octadecatrienóico	C18:3 ω-6	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Araquidônico	cis-5,cis-8,cis-11,cis-14- icosatetraenóico	C 20:4 ω-3 (6,9,12,15)	C ₂₀ H ₃₂ O ₂
Timnodônico (EPA)	cis-5, cis-8, cis-11, cis-14, cis-17 eicosapentaenóico	C 20:5 ω-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Docosaexaenóico (DHA)	cis-4, cis-7, cis-10, cis-13, cis- 16, cis-19 docosaexaenóico	C 22: 6 ω-3	C ₂₂ H ₃₂ O ₂

Fonte: BRONDZ, 2002 e SAAD *et al.* 2006

Nos óleos e gorduras naturais, a esterificação dos ácidos graxos nas três hidroxilas das moléculas de glicerol é realizada geralmente por ácidos graxos diferentes. Segundo Turatti *et al.* (2002), isso pode ser justificado por algumas teorias:

“Segundo a teoria de Coleman (1961) e Vander Wal (1964), os ácidos graxos insaturados são esterificados, preferencialmente, na hidroxila da posição sn-2 da molécula do glicerol e as moléculas dos ácidos graxos saturados são esterificadas, preferencialmente, nas hidroxilas das posições sn-1 e sn-3, que são consideradas equivalentes. A teoria é válida, principalmente, para óleos e gorduras vegetais. Nos óleos e gorduras de origem animal, há várias exceções, das quais a mais conhecida é a da banha de porco que tem grande parte dos ácidos graxos saturados, principalmente ácido palmítico, esterificados na posição sn-2. Segundo Brockerhoff (1971), as posições sn-1 e sn-3 não são equivalentes e a distribuição dos ácidos graxos nessas posições não é idêntica. Na posição sn-3 são esterificados preferencialmente os ácidos graxos pouco comuns. São considerados ácidos pouco comuns aqueles com cadeias menores que 12 ou maiores que 22 carbonos, ou os que não são encontrados regularmente na gordura de um grupo particular de organismos, como ácidos polienólicos de cadeia longa em mamífero.”

Os termos sn-1, sn-2 e sn-3 nessas teorias são utilizados para identificar a posição da hidroxila na molécula do glicerol, à qual estão ligados os ácidos graxos.

Conforme a espécie oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal ou da gordura são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura, sendo que também dentro de uma espécie existem variações determinadas pelas condições climáticas e tipo do solo em que são cultivados (COSTA *et al.*, 2000). Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos tais

como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a cromatografia em fase gasosa (CG) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) (PINTO *et al.*, 2005).

De acordo com Costa *et al.*, (2000), após a conversão dos óleos em ésteres metílicos, que normalmente é realizada para analisar em cromatografia gasosa (FOGLIA *et al.*, 2004), a proporção relativa de ácidos graxos, característica de cada óleo, é mantida constante.

Diferentes técnicas analíticas podem ser também utilizadas para separar e determinar outros constituintes dos óleos e gorduras além dos triglicerídeos, como fosfolípidos e substâncias insaponificáveis, onde se enquadram os tocoferóis, esteróis, fitoesteróis, etc. (AMARAL *et al.*, 2004 e LÌSA, *et al.*, 2008).

1.4.2 Propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais

As propriedades físicas dos óleos e gorduras (triacilglicerídeos) dependem da estrutura, principalmente do comprimento e do grau de insaturação, e distribuição dos ácidos graxos presentes (MORETTO *et al.*, 1989).

O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, é uma importante característica a ser avaliada, pois seus respectivos ésteres apresentam propriedades de fusão semelhantes. O desempenho dos ésteres de ácidos graxos, como biocombustíveis, sofre forte influência do ponto de fusão, especialmente em regiões onde se registram baixas temperaturas. Outros aspectos a serem considerados na caracterização de óleos e gorduras, são os índices de acidez, saponificação, peróxidos e iodo, através dos quais é possível estimar o peso molecular e o grau de insaturação da gordura (MORETTO *et al.*, 1989).

A acidez de um óleo ou de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, mas sim, uma variável intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e com as condições de conservação da gordura (MORETTO *et al.*, 1989 e RIBEIRO *et al.*, 2004).

O índice de saponificação é útil para verificação do peso molecular médio da gordura e da adulteração por outros óleos com índice de saponificação diferente (TURATTI *et al.*, 2002). Este índice é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triacilglicerídeos presentes, é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Esta determinação não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem esse índice semelhante (MORETTO *et al.*, 1989).

O índice de peróxidos é a medida mais utilizada para determinar a oxidação de óleo e gorduras. Os peróxidos são os primeiros compostos formados quando o óleo ou a gordura se oxida (TURATTI *et al.*, 2002). A oxidação dos compostos olefínicos por oxigênio atmosférico é a causa das alterações observadas nos óleo vegetais, por exemplo, o ranço ou os odores desagradáveis (JORGE *et al.*, 2005).

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura (MORETTO *et al.*, 1989). Baseia-se no fato de que o iodo e outros halogênios sejam adicionados à dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. Segundo Cecchi (2003), esta determinação é importante para a classificação de óleos e gorduras e para o controle de alguns processamentos.

1.4.3 Degradação de óleos e gorduras (hidrólise e rancidez oxidativa)

A mais clássica reação que degrada óleos e gorduras é a hidrólise, onde triacilglicerídeos podem ser convertidos em ácidos graxos livres, mono e diacilglicerídeos, e glicerol, podendo ser catalisada por ácidos e bases e ainda por processos enzimáticos (COSTA *et al.*, 2000).

No caso da rancificação hidrolítica, catalisada por enzimas, o efeito provocado pode ser minimizado através de inativação enzimática, pela eliminação de água no lipídeo e também pela inativação térmica, já que a decomposição das gorduras por meio da lipase é acelerada pela luz e calor, com formação de ácidos graxos livres que causam sabor e odor desagradáveis (MORETTO *et al.*, 1989; BOBBIO *et al.*, 1992).

É importante a quantificação dos ácidos graxos livres para a determinação do grau de deterioração (TURATTI *et al.*, 2002). O método da porcentagem de ácidos graxos livres, descrito por Howitz (2000) (AOAC nº 940.28) determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa em relação ao ácido oléico, normalmente empregado para óleos brutos e refinados.

Outro tipo de reação comum que degrada o óleo é a rancidez oxidativa, onde de acordo com Costa *et al.* (2000) “é um processo acelerado pela alta temperatura e é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se viscoso, escuro, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado ranço”. Segundo Turatti *et al.* (2002), “a deterioração oxidativa tem como consequência a destruição das vitaminas lipossolúveis e dos ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor e odor fortes e desagradáveis”.

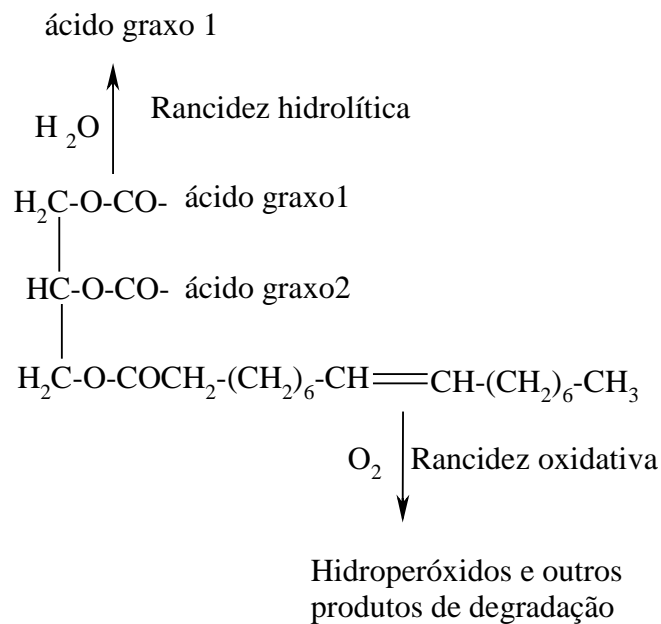
A estabilidade oxidativa vem sendo bastante investigada pela comunidade científica. Algumas espécies oleaginosas são portadoras de características químicas indesejadas, as

quais são incorporadas pelo biodiesel, durante o processo de obtenção. Exemplos são oleaginosas com alto grau de insaturação, como a soja, que por causa dos processos de oxidações dificulta o armazenamento do seu biocombustível (FERRARI *et al.*, 2005).

A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados, já que a formação de radicais livres, neste caso, é energeticamente desfavorável. A presença de duplas ligações na cadeia, por outro lado, diminui a energia necessária para a ruptura homolítica das ligações C-H na posição vinílica, viabilizando sua oxidação (BOBBIO, *et al.*, 2001).

A oxidação é proveniente de sucessivas reações radiculares que ocorrem nas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico, sendo acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos (REDA *et al.*, 2007).

No esquema 1 está representado os tipos de degradação de óleos e gorduras.



Fonte: Costa, *et al.*, 2000.

Esquema 1. Degradação de óleos e gordura por rancidez hidrolítica e rancidez oxidativa.

1.5 Óleo de uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng.)

Scheelea phalerata Mart. Ex Spreng. pertence a família Arecaceae e é conhecida popularmente como uricuri, bacuri, acuri e urucuri. Apresenta várias sinonímias: *Attalea phalerata* Mart. ex.Spreng., *Attalea princeps* Mart., *Scheelea corumbensis* (Barb. Rodr.) Barb. Rodr., *Scheelea martiana* Burret, *Scheelea microspadix* Burret, *Scheelea princeps* Mart., *Scheelea principes* var. *corumbensis* Barb. Rodr., *Attalea excelsa* Mart. ex Spreng., *Attalea princeps* Mart., (MIRANDA *et al.*, 2001; LORENZI, *et al.*, 2004).

O uricuri ocorre em matas próximas à beira de rios, áreas abertas, matas perturbadas e ilhas de matas em savanas. É encontrado no Peru (Junín, Loreto, Madre de Dias, Ucayali), Bolívia (Beni, La Paz, Pnda, Santa Cruz), (MIRANDA *et al.*, 2001) e no Brasil é comum no Planalto Central, no Acre, Pará, até São Paulo, Pantanal Matogrossense, formando os famosos “acurizais” (LORENZI, 2004). No Estado do Amazonas são encontrados nos rios Amazonas, Purus e Juruá (MIRANDA *et al.*, 2001).

Esta palmeira apresenta caule solitário, de 5-10 m de altura e 60-75 cm de diâmetro. Folhas do tipo pinadas, plumosas, numerosas, de mais de 6 m de comprimento; número de pinas de 120-150 por lado, regularmente agrupadas e dispostas no mesmo plano. Frutos de 5-6 cm de comprimento; endocarpo duro, com a maioria dos feixes de fibras inconspícuos, contendo 2-4 lóculos, cada um com uma semente. A época de frutificação é de março a junho (LORENZI, 2004).

Usam-se as folhas para coberturas de casas e abrigos nas florestas. Em algumas regiões amazônicas o endocarpo é fonte de carvão, sendo o mesocarpo comestível de forma “*in natura*”, cozido ou assado, o óleo extraído da polpa é utilizado como cosméticos (MIRANDA *et al.*, 2001).

As sementes (amêndoas) são grande fonte de óleo, daí a denominação de espécie oleaginosa. Estima-se que a produtividade de óleo de uricuri obtido por prensagem

mecânica esteja entre 3 a 7 kg de óleo/planta, com uma produção de 60 a 120 kg de frutos/planta/ano e rendimento de 66% de óleo das amêndoas.

Existem poucos estudos sobre esta espécie. Segundo Teixeira (2003), as brácteas secas de *Attalea excelsa* Mart. Ex Spreng. (uricuri) são importantes ferramentas usadas pelas comunidades ribeirinhas amazônicas para afugentar mosquitos. Estas são acesas e presas na altura da cintura, sempre quando se vai entrar na floresta ou dentro das casas. Este comportamento direcionou-a para o trabalho fitoquímico com as brácteas, onde o extrato hexânico mostrou-se ativo como repelente de *Aedes aegypti* e consiste principalmente de substâncias lipofílicas, sendo a presença maior de ácidos graxos saturados e insaturados, seguida pela presença de esteróides como estigmasterol, β -sitosterol, campesterol e estigmastenona. Simas *et al.*, (2004), realizou estudo da goma de *Scheelea phalerata* onde foi isolado polissacarídeo.

Lima (2007), visando gerar conhecimentos ecológicos sobre as palmeiras e facilitar o manejo sustentável dos frutos para a extração de óleo, realizou um estudo para avaliar o potencial de palmeiras nativas do Acre e Rondônia, como fonte de óleo para a produção de biodiesel. Para produção de óleo, a *Attalea phalerata* mostrou maior potencial quando cresce em pastagem.



Fonte: LORENZI, 2004.

Figura 9. *Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng. Palmeira, frutos e amêndoas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliação do aproveitamento do óleo da semente de uricuri (*Scheelea phalerata* Mart. ex Spreng) na produção de biodiesel.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterização físico-química do óleo da semente de uricuri;
- Caracterização da cadeia graxa do óleo, por cromatografia gasosa de alta resolução (CG);
- Transesterificação do óleo de uricuri utilizando diferentes tipos de catalisadores pela via etílica e/ou metílica;
- Caracterização do biodiesel empregando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Estudo fitoquímico do material insaponificável.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Material

3.1.1 Obtenção do óleo de uricuri

O óleo de uricuri foi doado pelo professor Dr. José de Castro Correia da Faculdade de Tecnologia da UFAM, que coordena o projeto “*Projeto Óleos Vegetais para Geração de Energia Elétrica e Valorização da Biodiversidade em Comunidades Isoladas da Reserva Extrativista do Médio Juruá, Município de Carauari-Am*”. Este óleo foi extraído por prensagem mecânica na comunidade do Roque que está localizado no Lago do Pupunha, que fica cerca de 80 km da sede do município de Carauari, sendo acessível apenas por via fluvial.

3.1.2 Reagentes e solventes utilizados

Acetato de etila – Química CREDIE

Acetonitrila, grau HPLC (99,9%) – TEDIA

Ácido acético (99,8%) – Merck

Ácido clorídrico (37%) – Merck

Ácido fosfomolibdico P.A – Merck

Alumina 90 – Merck

Anisaldeído (18%) – Vetec

Amido P.A – Merck

Trifluoreto de Boro em meio metanólico (BF₃ 12%) – Aldrich

Cloreto de sódio PA – Labsynth

Clorofórmio PA – Química CREDIE

Éter etílico – Labsynth

Etanol anidro (99,5 %) – Química CREDIE

Etano hidratado (95 %) – Química CREDIE

Etanol absotuto, grau HPLC (99,9%) – J.T.Baker

Fenolftaleína PA – Nuclear

FASCAT 4350 – COGNIS

Hexano, grau HPLC (95%) – TEDIA

Hidróxido de sódio (99%) PA – Merck

Hidróxido de potássio (85%) - Merck

Iodeto de potássio (99%) – Labsynth

Isopropanol, grau HPLC (99,8%) – TEDIA

Metanol (99,85%) – Química CREDIE

Metilato de sódio (30%) – COGNIS

Metil t-butil éter, grau HPLC – TEDIA

Tetracloroeto de carbono (99,8%) – Merck

Tiosulfato de sódio (99,5%) – Sigma – Aldrich

Silica gel (0,040-0,063 mm) - Merck

Sulfato de sódio PA – Labsynth

Solução de Wijs (solução de iodo-cloro) – Labsynth

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização físico-química do óleo

Os óleos foram caracterizados física e quimicamente, utilizando os métodos descritos pela AOAC (HORWITZ, 2000) e por MORETTO *et al.*, (1989), através dos índices de acidez, índice de iodo, índice de peróxido, índice de saponificação, determinação da massa específica e do material insaponificável. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

3.2.1.1 Índice de acidez – IA (MORETTO *et al.*, 1989)

O índice de acidez é definido como o número de miligrama de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama da amostra.

Procedimento: Em um erlenmeyer de 125,0 mL, pesou-se 2 g de óleo em uma balança semi-analítica e com auxílio de uma proveta foi adicionado 25 mL de uma mistura de éter etílico + etanol (2:1) neutro e agitou-se. Foram acrescentadas 2 gotas de fenolftaleína etanólica e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padronizada até a coloração rósea. O cálculo para o índice de acidez pode ser visto na equação 1.

$$IA \text{ (mg NaOH/g óleo)} = V \cdot F \cdot 5,61/P \quad \text{Equação 1}$$

Onde, V é o volume em mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação; F é o fator da solução de hidróxido de sódio 0,1 N; P é o peso em gramas de óleo.

3.2.1.2 Porcentagem de ácidos graxos livre (%) (MORETTO *et al.*, 1989)

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados.

Procedimentos: Pesou-se em uma balança semi-analítica, 2 g de amostra em um erlenmeyer de 125,0 mL e com o auxílio de uma proveta foi adicionado 50 mL de álcool etílico 95%. Utilizando uma pipeta graduada, acrescentou-se 0,5 mL de fenolftaleína etanólica e aqueceu-se até a ebulição. Em seguida, titulou-se, ainda quente, com solução aquosa de NaOH 0,1 N padronizada, até a coloração rosa persistente por 15 segundos. A equação 2 mostra o cálculo para a obtenção da porcentagem de ácidos graxos livres.

$$\text{Ácidos graxos livres \%} = V \cdot N \cdot 28,2/P \quad \text{Equação 2}$$

Onde, V é o volume em mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação; N é a normalidade da solução titulante e P o peso da amostra em gramas.

3.2.1.3 Índice de saponificação - IS (HORWITZ, 2000; AOAC nº 920.160)

Índice de saponificação é o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura.

Procedimento: Em um balão de fundo chato, pesou-se em uma balança semi-analítica, 2 g de óleo e com uma proveta adicionaram-se 20 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio 4 %. Adaptou-se um sistema de refluxo a este balão e aqueceu-se à ebulição branda durante 30 minutos. Em seguida, esperou-se resfriamento e adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína etanólica. Titulou-se com uma solução de ácido clorídrico 0,5 N padronizada até o desaparecimento da coloração rósea. Fez-se, um ensaio em branco. O cálculo é mostrado pela equação 3.

$$\text{IS (nº de mg KOH/g de óleo)} = V \cdot F \cdot 28/P \quad \text{Equação 3}$$

Onde, V é a diferença de mL de ácido clorídrico gasto nas titulações; F é o fator do ácido clorídrico 0,5 N; P é o peso da amostra em gramas.

3.2.1.4 Índice de iodo – II (Método de Wijs) (HORWITZ, 2000; AOAC nº 920.159)

Índice de iodo é determinado pela quantidade de halogênio absorvido e é expresso como o peso de iodo absorvido por 100 g de amostra.

Procedimento: Em um erlenmeyer de 250 mL, pesou-se em uma balança semi-analítica, 0,25 g de óleo e foram adicionados com o auxílio de uma pipeta graduada 10 mL de tetracloreto de carbono (CCl₄). Com uma proveta foi adicionado 25 mL da solução de Wijs. Agitou-se por alguns segundos e deixou-se em repouso por 30 minutos, ao abrigo de luz e à temperatura por volta de 25 °C. Em seguida, foram adicionados com uma pipeta graduada 10 mL da solução de KI a 15% e com uma proveta 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até uma coloração amarelada. Colocou-se com uma pipeta graduada 1 mL da solução de amido 0,5 % e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul. Em seguida, realizou-se um teste em branco. O índice de iodo é calculado pela equação 4.

$$II \text{ (g I}_2\text{/100 g amostra)} = (B - A) F. 1,27 / P \quad \textbf{Equação 4}$$

Onde, B é o volume em mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto no teste em branco; A é o volume em mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto no teste com amostra; F é o fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1N; P é o peso em gramas de óleo.

3.2.1.5 Índice de peróxido – IP (MORETTO *et al.*, 1989)

O índice de peróxidos é definido com sendo a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1.000 g de óleo.

Procedimento: Pesou-se em uma balança semi-analítica 5 g de óleo, com uma proveta foi adicionado 30 mL de uma mistura de ácido acético e clorofórmio (3:2) e agitou-se até a dissolução da amostra. Em seguida, foram acrescentados com uma pipeta graduada 0,5

mL de solução saturada de KI e agitou-se por um minuto. Adicionou-se com uma proveta 30 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N padronizada, até a mudança de coloração para um levemente alaranjado. Logo após, com o auxílio de uma pipeta graduada foi acrescentado 0,5 mL de solução aquosa de amido 1% e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Fez-se, paralelamente um ensaio em branco. O cálculo para o índice de peróxido está mostrado na equação 5.

$$\text{IP (meq/Kg de óleo)} = (A - B) N \cdot 1000 / P \quad \text{Equação 5}$$

Onde, A é o volume em mL da solução titulante para a amostra; B é o volume em mL da solução titulante para o teste em branco; N é a normalidade da solução titulante; P é o peso do óleo em gramas.

3.2.1.6 Determinação do material insaponificável – MI (MORETTO *et al.*, 1989)

Neste método é determinado o material que depois da saponificação do óleo ou gordura, é extraído por um solvente específico (éter etílico) no método, permanecendo não volátil ao redor de 80 °C.

Procedimento: Num balão de fundo chato pesou-se em uma balança semi-analítica 2,5 g de óleo. Com uma proveta adicionou-se 25 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio 0,5 N. Adaptou-se o balão num sistema de refluxo e aqueceu-se mantendo a ebulição por 1 h. Logo após, deixou-se esfriar e transferiu-se para um funil de separação de 250 mL, adicionou-se com uma proveta 50 mL de água destilada e agitou-se. Em seguida, com uma proveta foram acrescentados 50 mL de éter etílico e continuou agitando. Deixou-se até a separação das duas fases. A fase etérea foi retirada e reservada num erlenmeyer de 250 mL, já a fase aquosa foi lavada novamente com éter, repetindo esse procedimento por mais uma vez obtendo um volume total de fase etérea de aproximadamente 150 mL. Transferiu-se a fase etérea para um funil de separação, e então

lavou-se com 20 mL de água destilada. Retirou-se a fase aquosa, em seguida lavou-se a fase etérea com 20 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 N. Retirou-se a fase aquosa de hidróxido de potássio e lavou-se novamente com 20 mL de água destilada. Repetiu-se esse processo de lavagem (com água, solução aquosa de hidróxido de potássio, água), duas vezes. Depois continuou lavando com água destilada até que a fase aquosa não apresentasse alcalinidade no teste com fenolftaleína. A fase etérea foi concentrada em rotaevaporador, em seguida adicionou-se com uma pipeta graduada 3 mL de acetona e secou-se em banho de areia na temperatura não excedente a 50 °C, até o peso constante. A porcentagem de material insaponificável pode ser calculada de acordo com a equação 6.

$$\text{MI \%} = \text{Pr/Pa} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde, Pr é o peso do resíduo; Pa é o peso da amostra inicial.

3.2.1.7 Determinação da densidade do óleo e do biodiesel

A densidade foi utilizada como um padrão para avaliar de qualidade do biodiesel. Foi determinada pesando em balança analítica um volume bem definido de óleo utilizando balões volumétricos de 5 mL. Foram realizadas pelo menos três medições para a temperatura de 25 °C. A densidade média foi calculada pela equação 7.

$$d_m = m_m/v \quad \text{Equação 7}$$

Onde, d_m é a densidade média, m_m é a massa média e v é o volume.

3.2.2 Determinações da composição da cadeia graxa do óleo

A composição da cadeia graxa do óleo foi determinada por dois métodos diferentes utilizando a técnica de cromatografia gasosa de alta resolução com detector de ionização de chama (CG-DIC). Preliminarmente, foi realizada a derivatização da amostra de óleo

em seus respectivos ésteres metílicos. Esta etapa foi realizada de acordo com o método oficial descrito pela AOAC 969.33 (HORWITZ, 2000) e METCALFE *et al.*, 1966).

3.2.2.1 Derivatização da amostra de óleo

Num tubo de ensaio foram pesados em uma balança analítica 50 mg de óleo, adicionou-se com uma pipeta graduada 2 mL de hidróxido de potássio metanólico 0,5 N, tampou-se e foi deixado em banho-maria por 10 minutos numa temperatura de 50 °C. Com uma pipeta graduada adicionaram-se 2,5 mL de trifluoreto de boro metanólico (BF₃/MeOH) e deixou-se novamente em banho-maria por 2 minutos. Em seguida, com uma pipeta graduada foram adicionados 2 mL de hexano e agitou-se por 1 minuto. Logo após, com uma pipeta graduada foi acrescentado 7,5 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio saturada, agitou-se vigorosamente por 15 segundos e com o auxílio de uma pipeta graduada adicionou-se mais 2 mL de cloreto de sódio saturado. A fase hexânica foi retirada e filtrada em uma pequena coluna contendo sulfato de sódio anidro para remoção de água.

Uma etapa de purificação foi acrescentada, já que é possível a não conversão total das moléculas constituintes do óleo em ésteres metílicos. Então a fase hexânica foi passada numa pequena coluna contendo alumina (óxido de alumínio 90, 0,063-0,200 mm), e foi eluída com 5 mL de hexano. Assim, os ésteres metílicos de ácidos graxos são separados dos demais constituintes (DG, MG e FFA) que não reagiram no processo ou alguns intermediários da reação, que ficam retidos na coluna. A fração foi seca em banho de areia a 50 °C.

Para monitorar a conversão do óleo em ésteres utilizou-se a cromatografia em camada delgada que está descrita na seção 3.2.3. Depois a amostra foi analisada por cromatografia gasosa de alta resolução na concentração de 1 mg/mL.

3.2.2.2 Análise percentual de ésteres metílicos da amostra de óleo

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso de alta resolução da marca Agilent, modelo HP 6890 Plus, contendo duas colunas cromatográficas, em paralelo, uma coluna polar (HP INNOWAX-20) e outra apolar (HP-5) de idênticas dimensões (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μm), detectores de ionização de chama (DIC), sistema de injeção automático e software Chemstation.

A amostra foi analisada por dois métodos conforme está descrito na tabela 5.

Tabela 5. Métodos desenvolvidos para análise da cadeia graxa do óleo.

	Método 1	Método 2
Modo do injetor	split (20:1)	Split (2:1)
Temperatura do injetor	250 °C	250 °C
Temperatura do detector	260 °C	270 °C
Gás de arraste	Hidrogênio	Hidrogênio
Fluxo do gás de arraste	2,8 mL/ min	2,8 mL/ min
Fluxo do gás ar sintético	300 mL/min	300 mL/min
Fluxo do gás de nitrogênio	30 mL/min	30 mL/min
Volume de injeção	1 μL	1 μL
Temperatura do forno	120 °C, subindo 3 °C/min até 220 °C, isoterma por 6 min	107 °C, subindo 7 °C/min até 149 °C, isoterma por 54 min, subindo 6 °C/min até 260°C, isoterma por 1,50 min
Tempo de análise	40 min	80 min

Os ésteres metílicos das amostras foram identificados com auxílio de padrões de ésteres (Sigma-Aldrich e Carlo Erba), que foram injetados nas mesmas condições dos métodos dispostos na tabela 5. A quantificação foi realizada pelo método de normalização de área, considerando apenas os picos identificados e com base nesses dados gerados da quantificação foi possível obter o peso molecular médio (ponderal).

3.2.3 Análise qualitativa por cromatografia em camada delgada em fase normal (CCDC-FN)

Esta técnica foi utilizada para monitorar a conversão dos ésteres metílicos e/ou etílicos na reação de derivatização para análise por CG e nas reações de transesterificação na síntese do biodiesel, visto que no processo de conversão do óleo em biodiesel ocorre uma transesterificação, com três etapas consecutivas e reversíveis (figura 10), assim faz-se necessária à aplicação de uma técnica simples, rápida e confiável.

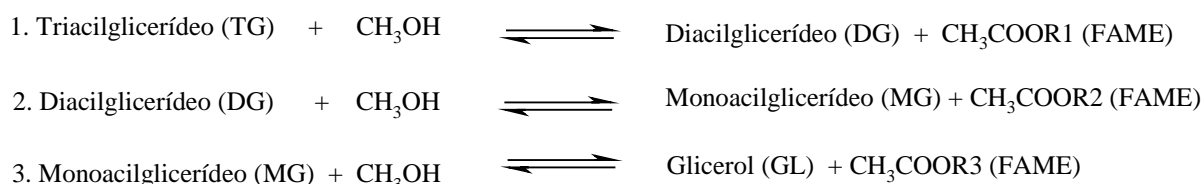


Figura 10. Três reações consecutivas e reversíveis. R1, R2, R3 e R' representam o grupo alquil.

O óleo e as amostras de biodiesel foram comparadas com padrões de tripalmitina (TG), dipalmitina (DG), 1-monopalmitoíla-rac-glicerol (MG), ácido palmítico (FFA) todos da marca Supelco e de éster metílico do ácido palmítico (FAME) da Sigma. As amostras e padrões foram solubilizados em hexano e preparados na concentração de 5 mg/mL.

Foram utilizadas placas de sílica gel 60 em alumínio da Merck (F₂₅₄) com indicador de fluorescência, com altura de 10 cm. As aplicações das amostras foram feitas através de capilares de volume calibrado (2 µL). A placa foi eluída no seguinte sistema: hexano:éter etílico:ácido acético (80:16:4), utilizando uma cuba de 20 cm.

Após a eluição a placa foi revelada com uma solução etanólica 20% de ácido fosfomolibdico e aquecida a 150 °C. Em seguida, determinou-se o R_f das manchas das amostras e este foi comparado com os R_f dos padrões.

A figura 11 é um exemplo da análise cromatográfica dos padrões de TG, DG, MG, em comparação com amostra de óleo e biodiesel.

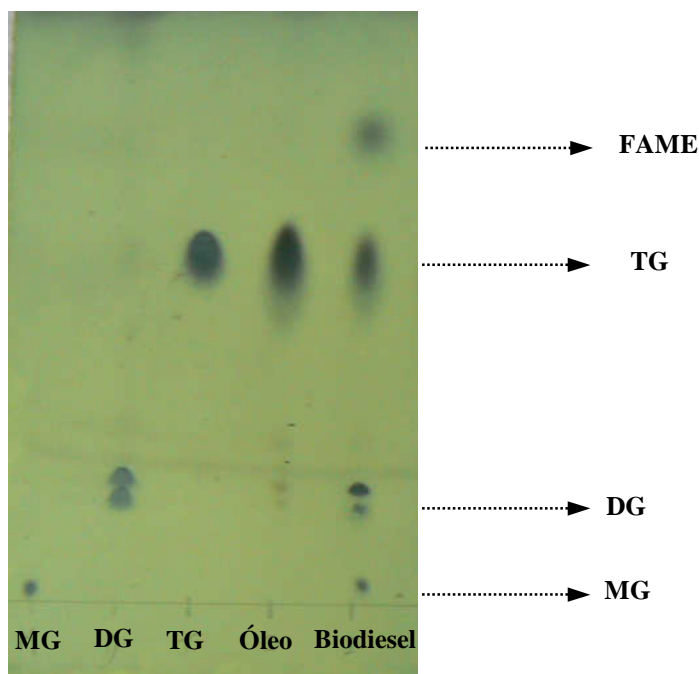


Figura 11. Perfil cromatográfico por CCDC-FN dos padrões de TG, DG, MG, amostra de óleo e biodiesel.

3.2.4 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O desenvolvimento de métodos para análise de biodiesel por CLAE é importante porque permite estimar a pureza do produto final e também acompanhar o processo da reação de transesterificação.

3.2.4.1 Instrumento cromatográfico

As análises foram realizadas num cromatógrafo líquido SHIMADZU Prominence LC-20A, equipado com um injetor automático SIL-20A, detector UV-Vis-DAD SPD-M20A, bomba quaternária LC-10AT Vp e software LC Solutions.

3.2.4.2 Desenvolvimento dos métodos de análise de biodiesel por CLAE

Foram desenvolvidos dois métodos em modo normal e um em modo reverso. A separação dos componentes presentes no biodiesel foi conseguida modificando alguns parâmetros, tais como a coluna, a rampa, a fase móvel e tempo de análise, visando o aumento da eficiência, resolução e seletividade. A descrição dos métodos desenvolvidos está apresentada na seção 4.3 (Resultados e Discussão).

3.2.4.2.1 Análise em Modo Normal

As amostras de biodieseis foram preparadas na concentração de 2 mg/mL e os padrões na de 5 mg/mL e solubilizadas em hexano grau HPLC. Em seguida, foram filtradas em filtro Millipore de 0,22 μm .

No desenvolvimento do método, foram testadas duas colunas, uma da Princeton SPHER de cianopropil (CN) com tamanho de partícula de 5 μm , 250 mm de comprimento, 4,0 mm de diâmetro interno e 100 Å de tamanho de poro; e uma LiChrospher 60 de sílica (Si) com tamanho de partícula de 5 μm , 250 mm de comprimento, 4,0 mm de diâmetro interno. Os solventes utilizados foram hexano, isopropanol, metil t-butil éter (MTBE) grau HPLC. O volume de injeção foi 40 μL .

3.2.4.2.2 Análise em Modo Reverso

As amostras de biodieseis foram preparadas em hexano grau HPLC na concentração de 20 mg/mL e os padrões 5 mg/mL. Em seguida, foram filtradas em filtro Millipore de 0,22 μm .

Na análise em Modo Reverso foi utilizada apenas uma coluna LiChrospher® 100 RP-18 “endcapped” com tamanho de partícula de 5 μm , 250 mm de comprimento e 4,0 mm de diâmetro interno para separação dos constituintes. Os solventes utilizados foram hexano,

isopropanol, acetonitrila (ACN), água (Milli-Q), todos grau HPLC. O volume de injeção foi 40 µL.

3.2.4.2.3 Quantificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos pelo método de padrão externo

O teor de éster é a medida da pureza do biodiesel, por isso é um parâmetro importante na avaliação da qualidade do produto obtido. O teor de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos foi determinado por padronização externa que consiste na construção de uma curva analítica, a partir de soluções-padrão com concentrações conhecidas.

As curvas analíticas foram construídas baseadas em soluções-padrão de FAME C12:0, FAME C14:0, FAME C16:0, FAME C18:0, FAME C20:0, FAME C22:0, FAME C18:1 e FAME C18:2. Para cada padrão as concentrações variaram na faixa de 0,625-5,000 mg/mL (4 pontos). Os padrões foram analisados por CLAE em modo reverso, injetados em triplicata e detectados a 215 nm.

Para quantificar o teor de ésteres nas amostras de biodieseis pelo método de padrão externo, através da equação linear ($y = ax + b$; onde y é a área do pico, x é a concentração em mg/mL) gerada pela regressão linear, avaliou-se as diferentes respostas pela média da injeção em duplicata das amostras de biodieseis em um mesmo dia. O teor de ésteres nas amostras de biodieseis é calculado dividindo-se a concentração determinada (cd) pela concentração total da amostra injetada (ca) e multiplicando-se o resultado por 100.

$$\% \text{massa} = cd/ca * 100 \quad \text{Equação 8}$$

3.2.5 Síntese do biodiesel

3.2.5.1 Transesterificação por catálise básica

As reações de transesterificação por catálise básica foram realizadas testando-se diferentes catalisadores, homogêneos e heterogêneos, pela via metálica.

3.2.5.1.1 Transesterificação por catálise básica homogênea

Foram testados dois catalisadores, o hidróxido de sódio e o metilato de sódio 30%. As reações foram processadas separadamente, partindo de 60 g de óleo, metanol na razão molar 1:6 (óleo:álcool), com 1% (m/m_{óleo}) de hidróxido de sódio (condição 1), 2% de metilato de sódio (condição 2). As reações foram mantidas a 50 °C em sistema de refluxo e agitação constante por 2 h.

Ao final da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, onde foi observado duas fases bem distintas: uma fase rica em ésteres (fase superior e mais clara) e outra em glicerina (fase inferior e mais escura). A fase inferior contendo a glicerina foi reservada e a fase superior contendo o biodiesel (ésteres) foi levada ao rotaevaporador a 70 °C e sob vácuo moderado a fim de eliminar traços de álcool que não reagiu. Logo após, o biodiesel foi lavado com uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 N [na proporção de 1:1 (v:v)] para neutralizar a base remanescente e duas lavagens com água destilada. A fase superior foi centrifugada por 30 min, à 20 °C, a 15.557 g para remoção da água residual. O volume de biodiesel final foi medido para determinação do rendimento através da equação 8:

$$R = m_b / m_o * 100\% \quad \text{Equação 8}$$

Onde m_b é a massa final do biodiesel, m_o é a massa de óleo.

A conversão em biodiesel foi avaliada por cromatografia em camada delgada comparativa e a qualidade do produto final foi avaliada inicialmente pela densidade (análise qualitativa) e posteriormente pelo teor de ésteres (análise quantitativa) através da análise por CLAE.

3.2.5.1.2 Transesterificação por catálise básica heterogênea

O catalisador heterogêneo utilizado foi o FASCAT 4350. A massa de óleo foi de 60 g, razão molar óleo:metanol (1:6), com 0,25% (m/m_{óleo}) de catalisador (condição 3). A mistura foi aquecida a 120 °C em sistema de refluxo e agitação constante por um tempo de 24 h. Ao final da reação, a mistura foi filtrada para remoção do catalisador utilizando papel de filtro e em seguida, foi transferida para um funil de separação, onde se observou a formação das fases (biodiesel e glicerina). Em seguida, a fase inferior contendo a glicerina foi reservada e a fase superior foi levada ao rotaevaporador a 70 °C e sob vácuo moderado. A fase superior contendo biodiesel sofreu uma lavagem com solução de ácido clorídrico 0,1 N [na proporção de 1:1 (v:v)] e duas lavagens com água destilada. A fase superior foi centrifugada por 30 min, a 20 °C, a 15.557 g. O volume de biodiesel obtido foi medido para determinação do rendimento de acordo com a equação 8 e logo após, caracterizado por CCDC, densidade e CLAE.

3.2.5.2 Transesterificação por catálise ácida

As reações de transesterificação foram realizadas testando as vias metílicas e etílicas, em diferentes temperaturas e tempos, usando o ácido clorídrico como catalisador.

3.2.5.2.1 Transesterificação por catálise ácida via metílica

Reações 24 h

Para cada reação utilizou-se uma massa de óleo de 100 g, razão molar óleo:metanol (1:9) e 1M de ácido clorídrico. As reações foram mantidas sob refluxo e agitação constante. As temperaturas foram realizadas a 75 e 80 °C num período de 24 h, denominadas condição 4 e 5, respectivamente. Durante todo processo, as reações foram monitoradas conforme a seção 3.2.5.3. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e a fase superior contendo biodiesel foi concentrada em rotaevaporador a 70 °C e sob vácuo moderado para recuperação do álcool. Em seguida, o biodiesel foi lavado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N na proporção de 1:1 [biodiesel: hidróxido de sódio 0,1 N (v:v)] e duas lavagens com água destilada na mesma proporção. Finalmente, a fase superior foi centrifugada por 30 min, a 20 °C, a 15.557 g para remoção da água residual. O volume final de biodiesel foi medido para determinação do rendimento conforme a equação 8 e logo após, caracterizado por CCDC, densidade e CLAE.

Reação 8 h

O procedimento foi similar ao da seção anterior (reação 24 h) a única alteração foi no tempo de reação que foi de 8 h a uma temperatura de 80 °C (condição 6). Esta reação foi realizada com o intuito de repetir a mesma reação nesta condição, mas com um tempo menor para analisar o rendimento e conversão. Esta reação também foi monitorada conforme a seção 3.2.5.3.

3.2.5.2 Transesterificação por catálise ácida via etílica

Reação 24 h

As reações realizadas pela via etílica procederam de maneira similar que a via metílica (seção 3.2.6.2.1), tanto na parte de produção de biodiesel como na etapa de purificação do produto final. Porém, as temperaturas reacionais foram de 75 e 85 °C, denominadas de condição 7 e 8, respectivamente. Esta reação também foi monitorada conforme a seção 3.2.5.3. O volume final de biodiesel foi medido para determinação do rendimento conforme a equação 8 e logo após, caracterizado por CCDC, densidade e CLAE.

Reação 8 h

O procedimento foi similar ao da seção 3.5.2.2.1 (reação 24 h) a única alteração foi no tempo de reação que foi de 8 h a uma temperatura de 85 °C. Da mesma maneira que na via metílica esta reação foi realizada com o intuito de repetir a mesma reação nesta condição, mas com um tempo menor para analisar o rendimento e conversão. Esta reação também foi monitorada conforme a seção 3.2.5.3

3.2.5.3 Monitoramento do curso da reação

O monitoramento do curso das reações foi realizado apenas na transesterificação via catálise ácida. Para as reações com o tempo de 24 h, a partir de 8 h de reação foram coletadas alíquotas de 1 mL a cada 1 h durante 24 h de reação. Para as reações com o tempo de 8 h foram coletadas alíquotas de 1 mL a cada 1 h durante 8 h de reação. Assim que coletadas essas amostras passaram por um processo de tratamento pós-reacional, lavando uma vez com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 N e duas vezes com água destilada. Cada alíquota foi avaliada por CCDC, densidade e por CLAE.

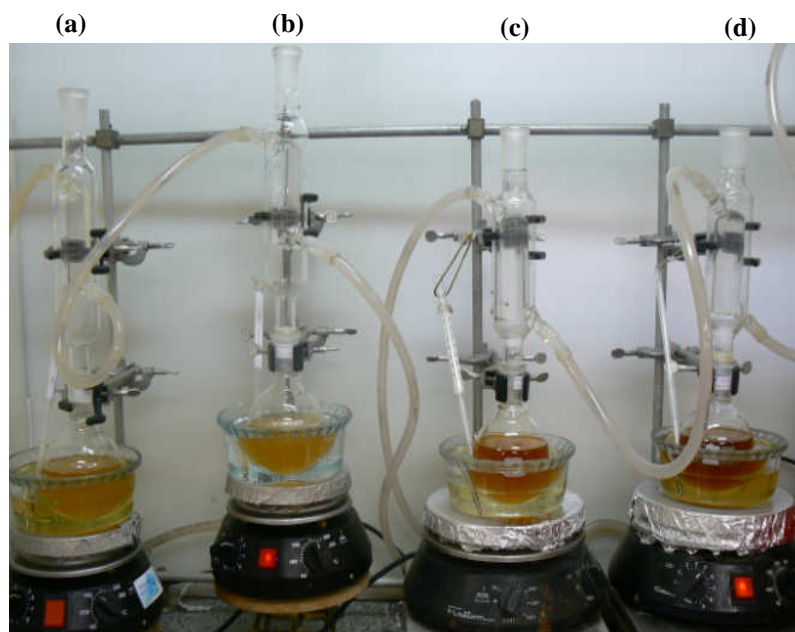


Figura 12. Reações de transesterificação por catálise ácida por 24 h; (a) via metílica a 75 °C; (b) via metílica a 80 °C; (c) via etílica a 80 °C; (d) via etílica a 85 °C.

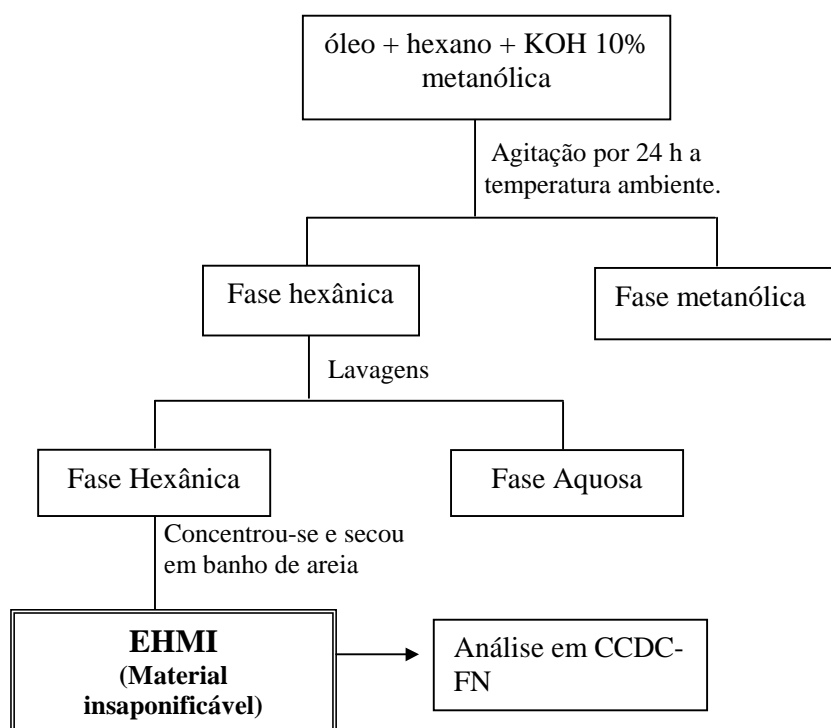
3.2.6 Estudo fitoquímico do material insaponificável

A partir da análise do perfil cromatográfico em CCDC-FN do material insaponificável obtido inicialmente na caracterização físico-química, foi observado um grande número de substâncias de possível isolamento, gerando um interesse em investigar o material insaponificável, já que não há relatos na literatura que reporte o estudo fitoquímico das amêndoas de uricuri (*Scheelea phalerata*).

3.2.6.1 Extração do material insaponificável

A extração foi baseada no método descrito por Rodriguez-Amaya (2001), partindo-se de 100 g de óleo, adicionando com uma proveta 1 L de solução metanólica de hidróxido de potássio 10% e 1 L de hexano. Deixou-se sob agitação constante e em temperatura ambiente por 24 h. Foram obtidas uma fase hexânica e outra fase metanólica. A fase metanólica foi concentrada em rotaevaporador e seca em banho de areia em temperatura

não excedente a 50 °C. Já a fase hexânica foi lavada duas vezes com água destilada na proporção 1:1 (v:v), em seguida foi lavada com solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 N na proporção 1:1 (v:v) e por fim foi novamente lavada com água destilada na proporção 1:1 (v:v). Logo após, a fase aquosa foi descartada e a fase hexânica foi concentrada em rotaevaporador a 60 °C e seca em banho de areia. Realizou-se CCDC-FN para analisar e comparar o perfil cromatográfico, onde foram reveladas em anisaldeído a 50 °C e com ácido fosfomolibdico a 150 °C. Este procedimento pode ser visualizado pelo esquema 2.

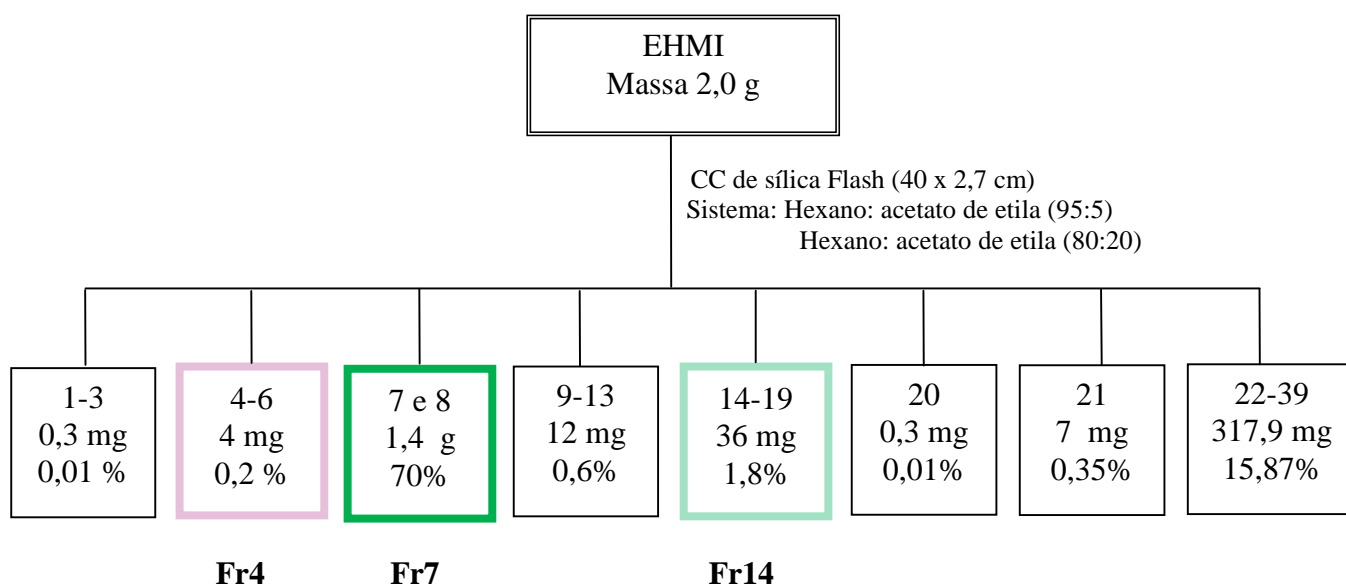


Esquema 2. Extração do material insaponificável.

3.2.6.2 Fracionamento cromatográfico do material insaponificável do óleo de urucuri

Parte do extrato hexânico (EHMI) foi fracionado em coluna cromatográfica de sílica FLASH (40-60 μm) com dimensões de 40 x 2,7 cm, utilizando inicialmente como gradiente de eluição hexano:acetato de etila (95:5) e alterando a proporção da fase móvel para hexano: acetato de etila (80:20), resultando em 39 frações de 50 mL cada. As frações foram concentradas em rotaevaporador sob vácuo moderado a 50 °C. Em seguida, as

frações foram analisadas em CCDC-FN de sílica gel 60 F₂₅₄, eluídas em sistema hexano:acetato de etila em diferentes proporções 90:10, 85:15 e 80:20 e reveladas em anisaldeído e em solução etanólica de ácido fosfomolibdico 20%. Depois foram reunidas em 7 frações conforme apresentado no esquema 3. As frações 4-6, 7-8 e 14-19, denominadas posteriormente de Fr4, Fr7, Fr14, respectivamente, apresentaram um bom grau de pureza. Assim a fração Fr4 analisada por CG-EM, e as frações Fr7 e Fr14 foram encaminhadas para obtenção dos espectros de RMN ¹H, ¹³C e CG-EM.



Esquema 3. Fluxograma da coluna em sílica FLASH, do material insaponificável do óleo de uricuri.

3.2.6.3 Identificação estrutural das frações isoladas

A fração Fr4 foi identificada por CG-EM utilizando um cromatógrafo com fase gasosa acoplado a espectrômetro de massa, marca Thermo Scientific, modelo TRACE DSQ II. A separação cromatográfica ocorreu numa coluna polar (Carbowax 20M) nas dimensões de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 1,0 µm, nas seguintes condições: temperatura do injetor 220 °C no modo split (1:7), temperatura de forno: 120 °C, subindo 5 °C/min até 250 °C, isoterma por 15 min, tempo de análise de 41

min. O gás de arraste (He) num fluxo de 1,5 mL/min. O espectro de massas foi obtido por impacto de elétrons (IE) a 70 eV. As análises dos espectros de massa foram realizadas por comparações da biblioteca NIST, Wiley disponíveis no equipamento.

Já as frações Fr7 e a Fr14 foram identificadas por meio da análise dos seus espectros de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3), RMN ^{13}C (125 MHz CDCl_3), COSY, HSQC, HMBC e CG-EM. Estas análises foram realizadas no Centro de Biotecnologia da Amazônia (CBA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização físico-química do óleo

A tabela 6 mostra os resultados das análises físico-químicas (índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo, índice de peróxido, material insaponificável e densidade) do óleo de uricuri em diferentes lotes. O lote 1, refere-se ao óleo recebido em 25/04/2008 e o lote 2, recebido em 13/03/2009.

Tabela 6. Valores médios da caracterização físico-química do óleo de uricuri.

Caracterização físico-química	Óleo de soja refinado*	Óleo de uricuri	
		Lote 1	Lote 2
Índice de acidez (mg NaOH/g)	Máximo 0,3	1,33 ± 4,30	8,72 ± 0,63
Ácido graxo livre (%)	-	0,79 ± 1,09	4,39 ± 0,29
Índice de saponificação (mg NaOH/g)	189-195	197,1 ± 0,39	257,32 ± 0,34
Índice de iodo (gI ₂ /100 g)	120-143	13,53 ± 0,69	26,15 ± 0,51
Índice de peróxido (meq/Kg)	Máximo 10	7,27 ± 1,80	40,83 ± 1,20
Material insaponificável (%)	Máximo 1,5	0,32 ± 4,53	0,52 ± 18,27
Densidade (g/cm ³) a 25 °C	0,91-0,92	0,93 ± 0,05	0,91 ± 0,02

*ANVISA, 1999

4.1.1 Índice de acidez e percentagem de ácido graxo livre

A acidez e percentagem de ácidos graxos livres refletem o grau de degradação de óleos e gorduras, ou seja, está relacionada com a qualidade da matéria-prima. São características bem variáveis que dependem do estado atual ou condição do óleo. A acidez pode ser provocada pela presença de água, enzimas e outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação. Segundo Correia *et al.*, (2006), as “boas práticas” da cadeia produtiva dos óleos vegetais levam a obtenção de óleos de boa qualidade (óleos com baixo índice de acidez e peróxido), elas estão relacionadas com as condições de coleta, manuseio, processamento e armazenamento dos óleos. Se mal empregadas

favorecem a degradação oxidativa e a hidrólise dos triacilglicerídeos contidos no óleo, alterando de forma significativa as propriedades físico-químicas.

O índice de acidez e a percentagem de ácidos graxos livres correspondem às características físico-químicas mais significativas para escolha do método catalítico a ser utilizado na produção de ésteres metílicos e etílicos. Um óleo com elevado teor de ácido graxo pode dificultar o processo de transesterificação por catálise básica em virtude da formação de sabão, diminuindo o rendimento reacional e dificultando a separação das fases (biodiesel e glicerina).

Os resultados médios da acidez e teor de ácidos livres expresso em ácido oléico para o lote 1 apresentaram valores menores quando comparados ao lote 2, indicando que o lote 1 apresenta menor grau de degradação e que é possível realizar a transesterificação pela catálise básica (ver tabela 6). A produção de biodiesel pelo lote 2, só será possível através da transesterificação por catálise ácida, ou pela catálise básica após a neutralização deste óleo, mas esta última opção não é interessante, pois o processo é mais caro e demorado.

4.1.2 Índice de saponificação

Este índice varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes do óleo. É inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes, ou seja, quanto maior o valor do índice de saponificação menor a cadeia graxa do óleo (MORETTO *et al.*, 1998).

Os valores encontrados para o índice de saponificação para o lote 1 e para o lote 2 foram de 197,1 e 257,32 mg KOH/g, respectivamente. Quando comparamos com o óleo de soja refinado (189-195 mg KOH/g), observa-se que o valor encontrado para a óleo de uricuri foi elevado indicando que os ácidos graxos presentes nesse óleo são de baixo peso molecular.

4.1.3 Índice de iodo

O índice de iodo mede o grau de insaturação de óleos e gorduras. Quanto maior o índice de iodo, maior a quantidade de ácidos graxos insaturados presentes na amostra (Knothe, 2002). Estudos de Knothe (2002) mostraram que quanto maior for o grau de insaturação do biodiesel maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos nos motores bem como será menor a sua estabilidade oxidativa, o que prejudicaria a aplicação do biodiesel como combustível.

Os resultados do índice de iodo para o lote 1 e lote 2 foram de 13,53 e 26,15 g I₂/100 g, respectivamente. São valores considerados baixos e indicam que o óleo apresenta pouca presença de ácidos graxos insaturados e assim maior resistência a oxidação que o óleo de soja (120 a 143 g I₂/100 g), por exemplo, que apresenta em sua composição alto teor de ácido oléico (22,45%), linoléico (54,62%) e linolênico (8,11%) (Ferrari *et al.*, 2005). Dessa forma, o óleo de uricuri satisfaz uma importante característica requerida para ser usado como matéria-prima para produção de biodiesel.

4.1.4 Índice de peróxido

O índice de peróxido representa o grau de oxidação apresentado pelos óleos e gorduras. Peróxidos formados no início de possíveis processos de rancificação sofrem degradação em produtos como ácidos graxos, aldeídos, monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos (Costa *et al.*, 2000). A presença de peróxidos indica que, de alguma forma, o óleo recebeu um tratamento inadequado, como na coleta, processo de extração, armazenamento, etc.

Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que o lote 2 apresenta índice de peróxido de 40,83 meq/Kg óleo indicando alto grau de oxidação em comparação com o lote 1 que apresentou índice de 7,27 meq/Kg óleo. De acordo com a ANVISA, o valor máximo admitido para óleos com qualidade de refino não deve ultrapassar o valor de 10

meq/Kg de amostra. Assim, o lote 1 apresentou valor baixo, indicando uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa.

4.1.5 Densidade

Os valores das densidades das amostras do óleo de uricuri foram de 0,93 g/cm³ para o lote 1 e 0,91 g/cm³ para o lote 2. O que pode ser observado que as densidades encontradas estão próximas das densidades relativas dos óleos refinados de soja (0,91-0,92 g/cm³) e babaçu (0,91-0,92 g/cm³) estabelecida pela Agência Nacional de vigilância Sanitária (ANVISA, 1999).

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Este parâmetro foi utilizado para avaliar a qualidade do biodiesel comparando o valor da densidade do óleo com a densidade do biodiesel (0,85-0,9 g/cm³) segundo a Resolução ANP 07/2008.

Froehner *et al.*, (2007), mostrou que a densidade é uma técnica rápida e eficiente na determinação da fração de ésteres etílicos/metílicos obtidos a partir de óleos vegetais refinados ou residuais, e ainda apresenta esta metodologia como uma alternativa na caracterização do produto em locais em que não se dispõe de métodos analíticos mais rigorosos.

4.1.6 Determinação do material insaponificável

Segundo Moretto *et al.*, (1989), a matéria insaponificável corresponde principalmente a esteróis, hidrocarbonetos, alcoóis graxos, tocoferóis e pigmentos extraíveis com éter etílico de óleos ou gorduras exaustivamente tratadas com KOH, isto é, previamente saponificada.

Os valores médios de matéria insaponificável do óleo de uricuri para o lote 1 e lote 2 foram de 0,32 e 0,52 %, respectivamente. A figura 13 mostra o perfil cromatográfico do material insaponificável para o lote 1 e lote 2 analisado por CCDC-FN em sílica gel 60

F₂₅₄. O sistema de eluição foi hexano:éter etílico:ácido acético (80:16:4), o mesmo usado para a análise de conversão de biodiesel. As placas foram reveladas em solução etanólica de ácido fosfomolibdico 20 % (a) a 150 °C e em anisaldeído (b) a 50 °C.

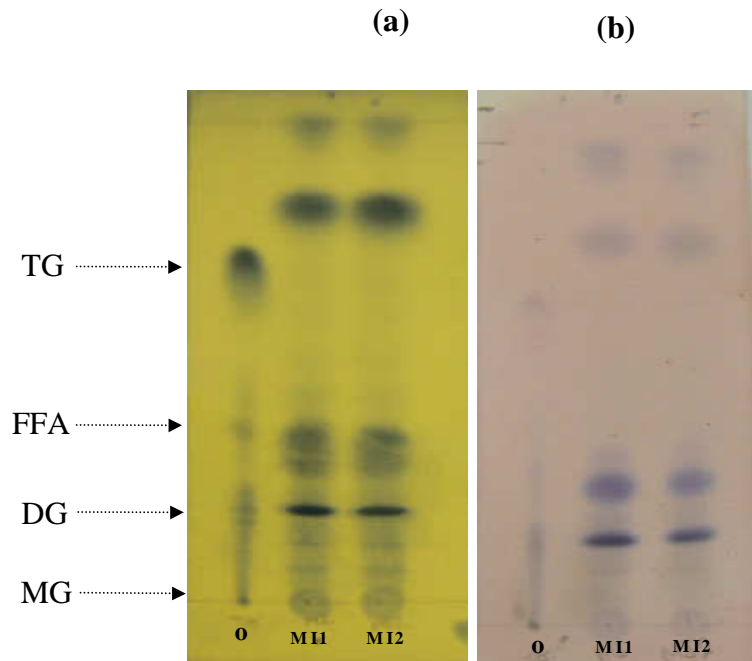


Figura 13. Análise por cromatografia em camada delgada comparativa do óleo de uricuri (O), material insaponificável extraído do lote 1 (MI1) e material insaponificável extraído do lote 2 (MI2).

4.2 Determinações da composição da cadeia graxa do óleo

Através da cromatografia gasosa foi possível determinar a composição da cadeia graxa referente ao óleo de uricuri. Abaixo estão os resultados para os dois métodos analisados.

4.2.1 Método 1

Os padrões injetados com seus respectivos tempos de retenção estão listados na tabela 7.

Tabela 7. Tempos de retenções dos padrões de FAME analisados por CG-DIC utilizando o método 1.

Ácidos graxos	Cadeia	Tempo de retenção (min)	
		Col. Apolar	Col. Polar
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
γ -Linolênico	C18:3 (<i>cis,cis,cis</i> 6,9,12)	21,48	18,32
araquídico	C20:0	27,69	23,02
behênico	C22:0	32,78	27,81

Tabela 8. Composição da cadeia graxa do óleo de uricuri obtida por CG-DIC utilizando o método 1.

Ácidos graxos	Cadeia	%Área (coluna apolar)	%Área (coluna polar)	%Área média
cáprico	C10:0	4,54	4,73	4,64
láurico	C12:0	39,65	41,47	40,56
mirístico	C14:0	18,33	19,34	18,84
palmítico	C16:0	11,67	12,40	12,04
palmitoléico	C16:1 (<i>cis</i> 9)	0,07	0,08	0,08
esteárico	C18:0	4,57	4,84	4,71
oléico	C18:1 (<i>cis</i> 9)	13,26	14,03	13,65
linoléico	C18:2 (<i>cis,cis</i> 9,12)	0,46	0,62	0,54
araquídico	C20:0	0,09	0,10	0,10
Σ		92,64	97,61	95,13

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no óleo foi realizada através da comparação com os tempos de retenção dos padrões. A figura 14 mostra a identificação de cada pico no cromatograma obtido em coluna apolar e polar.

A composição média de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de uricuri pode ser verificada na tabela 8. Foi possível identificar em média 95% dos ésteres metílicos. Observa-se a predominância de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados, com o ácido láurico (C12:0) aparecendo em maior quantidade (40,56%), seguido do ácido mirístico

(C14:0) e do ácido palmítico (C16:0). De acordo com os resultados da composição foi possível estimar a massa molar média do óleo de 690,42 g/mol.

As análises por CG-FID confirmaram os resultados da caracterização físico-química, pois mostraram que as cadeias de ácidos graxos presentes no óleo são curtas (através do índice de saponificação) e saturadas (índice de iodo).

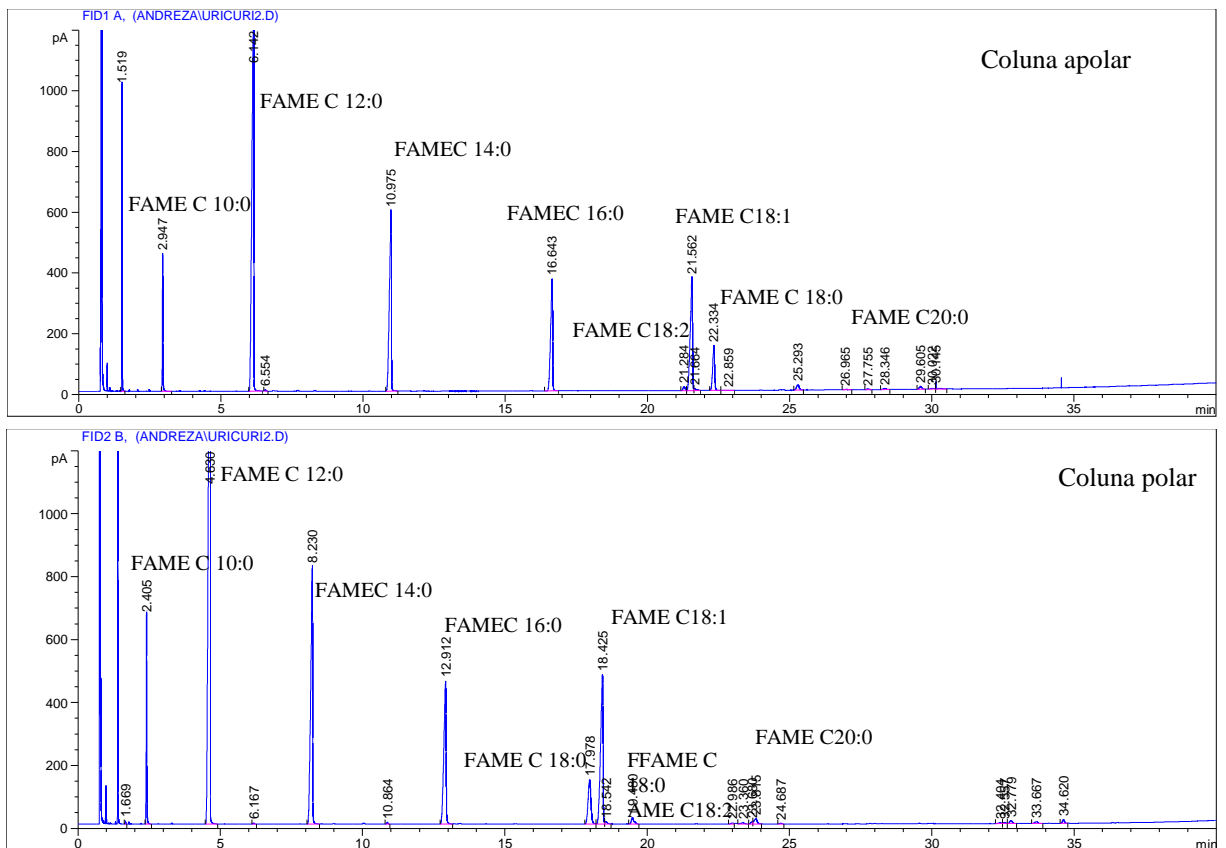


Figura 14. Perfil cromatográfico em coluna apolar e polar do óleo de urucuri obtido por CG-DIC pelo método 1.

4.2.2 Método 2

A tabela 9 mostra os tempos de retenção dos padrões de ácidos graxos analisados por cromatografia gasosa pelo método 2.

Tabela 9. Tempos de retenções dos padrões de FAME analisados por CG-DIC utilizando o método 2.

Ácidos graxos	Cadeia	Tempo de retenção (min)	
		Col. Apolar	Col. Polar
caprílico	C 8:0	2,30	2,08
pelargônico	C 9:0	3,06	2,65
caprílico	C 10:0	4,13	3,46
undecanóico	C 11:0	5,35	4,42
undecenóico	C 11:1 cis- 10	5,20	5,02
laúrico	C 12:0	6,79	5,56
mirístico	C 14:0	11,98	8,64
miristoléico	C 14:1 cis- 9	11,52	9,49
palmítico	C 16:0	24,74	15,08
palmitoléico	C 16:1 cis -9	22,64	16,26
palmitoléico	C 16:1 trans-9	23,45	16,51
esteárico	C 18:0	57,16	27,49
petroselínico	C 18:1 cis -6	50,92	31,51
cis-vaccênico	C 18:1 cis -11	51,33	31,93
oléico	C 18:1 cis- 9	50,80	31,61
trans-vaccênico	C 18:1 trans-11	53,98	32,85
elaídico	C 18: 1 trans-9	52,67	32,03
-	C 18: 1 cis-12	53,51	33,42
linolelaídico	C 18:2 trans -9,12	51,16	37,67
linoléico	C 18:2 cis- 9,12	49,13	36,98
α -Linolênico	C 18:3 cis-9,12,15	49,51	45,80
γ -linolênico	C 18:3 cis- 6,9,12	44,75	40,49
-	C 18: 4 cis-6,9-12,15	45,93	51,00
linoléico conjugado (CLA)	C 18:2 cis-9,11	62,48	53,98
-	C 19:0	62,44	42,47
araquídico	C 20:0	70,59	61,55
-	C 20:1 cis -5	69,87	62,95
-	C 20:1 cis -11	69,76	62,98
-	C 20:1 cis -8	69,79	63,05
-	C 20:1 cis 13	70,08	64,26
-	C 20:2 cis 11,14	69,66	66,19
-	C 20:3 cis- 8,11,14	68,88	67,04
-	C 20:3 cis- 11,14,17	69,74	68,46
araquidônico	C 20:4 cis-5,8,11,14	68,26	67,89
timnodônico (EPA)	C 20:5 cis-5,8,11,14,17	68,59	69,91
-	C 21:0	72,75	67,75
behênico	C 22:0	74,50	70,53
erúico	C 22:1 cis -13	74,11	71,00
-	C 22:2 cis -13,16	73,94	71,86
-	C 22: 3 cis-13,16,19	74,06	73,05
-	C 22:4 cis-7,10,13,16	73,15	72,74
docosaexaenóico (DHA)	C 22: 6 c- 4,7,10,13,16,19	73,02	74,32
nervônico	C 24:1	77,09	74,55

A composição e os percentuais da cadeia graxa do óleo obtida pelo método 2 foi semelhante ao método 1 como pode ser observado na tabela 10. O perfil cromatográfico do óleo está apresentado na figura 15.

Tabela 10. Composição da cadeia graxa do óleo de uricuri obtida por CG-DIC pelo método 2.

Ácidos graxos	Cadeia	%Área (coluna apolar)	%Área (coluna polar)	%Área média
Cáprico	C10:0	4,38	4,36	4,37
Láurico	C12:0	39,38	39,60	39,49
Mirístico	C14:0	18,64	18,80	18,72
Palmítico	C16:0	11,87	11,95	11,91
Estearico	C18:0	4,17	4,10	4,13
oléico	C18:1 (<i>cis</i> 9)	15,42	15,06	15,24
linoléico	C18:2 (<i>cis,cis</i> 9,12)	1,75	1,77	1,76
Σ		95,61	95,64	95,63

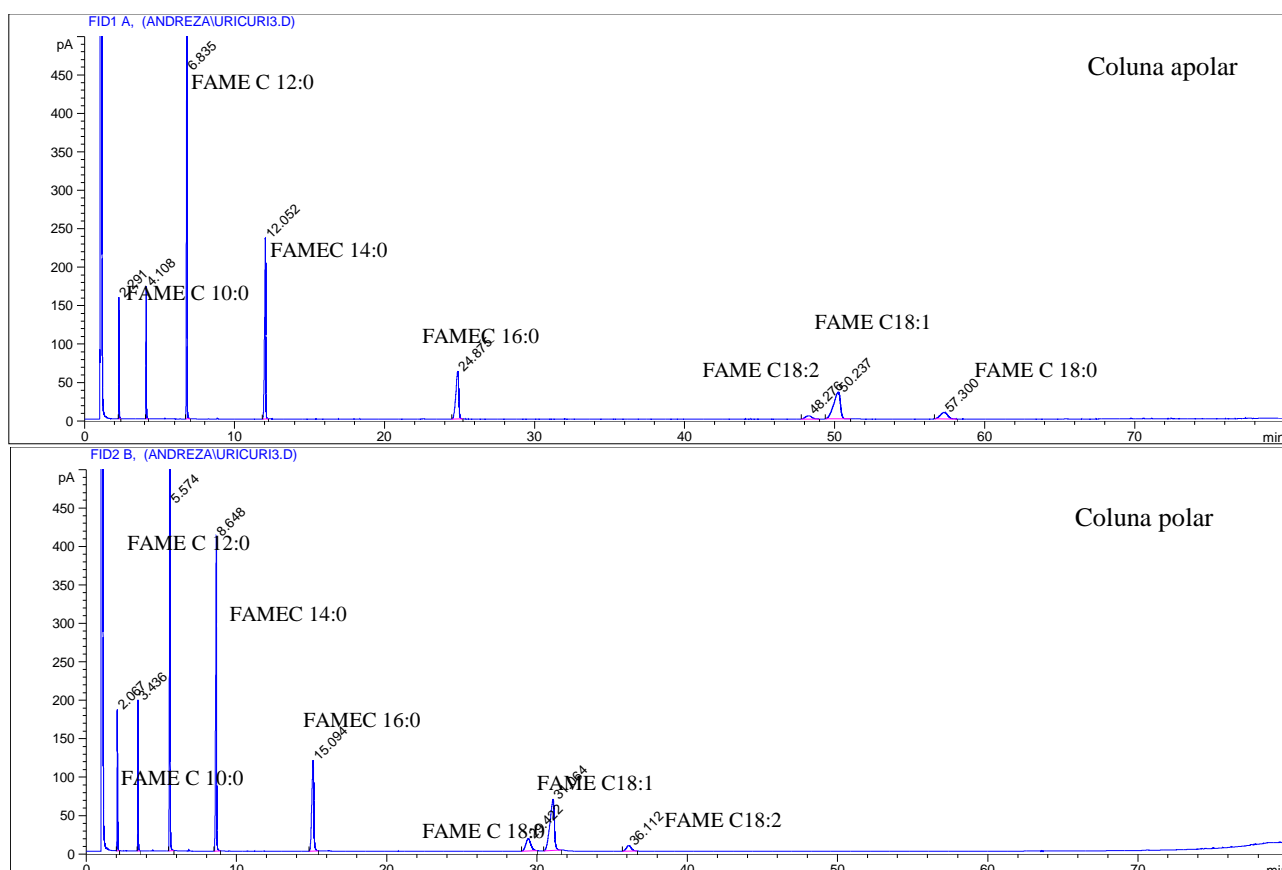


Figura 15. Perfil cromatográfico em coluna apolar e polar do óleo de uricuri obtido por CG-FID pelo método 2.

4.2.3 Comparação entre o Método 1 e Método 2

Ambos os métodos apresentaram uma composição similar como mostra a tabela 11. Porém no método 2 não foi identificado FAME C20:0 e FAME C16:1 (*cis* 9), isto pode ser devido ao processo de derivatização do óleo já que a reação foi realizada para cada método de análise. O método 1 é rápido e mais indicado na análise de óleos saturados e de cadeia curta. Por outro lado, o método 2 apesar de ser demorado (2 vezes mais que o método 1) permite a análise de óleos poliinsaturados.

Tabela 11. Comparação da composição da cadeia graxa do óleo de uricuri obtidos pelos dois métodos por CG-DIC.

Ácidos graxos	Cadeia	Método 1 %Área média	Método 2 %Área média
cáprico	C10:0	4,64	4,37
láurico	C12:0	40,56	39,49
mirístico	C14:0	18,84	18,72
palmitico	C16:0	12,04	11,91
palmitoléico	C16:1 (<i>cis</i> 9)	0,08	.
esteárico	C18:0	4,71	4,13
oléico	C18:1 (<i>cis</i> 9)	13,65	15,24
linoléico	C18:2 (<i>cis,cis</i> 9,12)	0,54	1,76
araquídico	C20:0	0,10	.
Σ		95,13	95,63

4.3 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

4.3.1 Análise em Modo Normal

O desenvolvimento do método foi baseado na metodologia publicada por Foglia *et al.*, (2004), onde foram testadas duas colunas (Si 60 e CN), diferentes solventes, tanto para a fase móvel como para a preparação das amostras. O fluxo também foi variado.

Dois métodos foram desenvolvidos utilizando uma coluna Princeton SPHER (CN, 250 x 4,0 mm, 5 μ m, 100 Å) apenas para identificar FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos) e tentar quantificá-los nas amostras de biodiesel.

O primeiro método desenvolvido consistiu em um sistema gradiente utilizando como fase móvel A: hexano e como fase móvel B: isopropanol nas seguintes condições de gradiente: 100% de A por 5 min, alterando linearmente para 90% de A e 10% de B até 15 min (período de análise), retornando a 100% de hexano em 3 min (pós-análise) e permanecendo mais 22 min (pré-análise), tempo total de análise de 40 min. Fluxo de 1 mL/min. Volume de injeção de 40 μ L. A tabela 12 mostra as médias dos tempos de retenção e áreas dos padrões analisados em duplicata.

Tabela 12. Tempos de retenção médios e áreas médias dos padrões de FAME injetados em modo normal. Volume de injeção 40 μ L. Concentração: 5 mg/mL.

Padrão	t_R (min) médio	Área média	Fator de resposta (mM^{-1})
FAME 12:0	3,874 \pm 0,005	2.809.329 \pm 10.659	120.430
FAME 14:0	3,836 \pm 0,001	2.490.355 \pm 4.141	120.952
FAME 16:0	3,788 \pm 0,002	2.388.566 \pm 4.818	129.198
FAME 18:0	3,751 \pm 0,009	2.154.358 \pm 3.217	128.615
FAME 20:0	3,725 \pm 0,002	1.905.128 \pm 5.677	124.424
FAME 22:0	3,687 \pm 0,002	1.863.247 \pm 5.481	132.149
FAME 18:1	3,905 \pm 0,040	2.494.819 \pm 5.445	147.938
FAME 18:2	4,122 \pm 0,002	10.413.858 \pm 22.705	613.314
FAME 18:3	4,323 \pm 0,015	16.134.950 \pm 116.545	943.765

A análise dos padrões injetados mostra que os FAME saturados e FAME C18:1 coeluem, ou seja, eles têm o mesmo tempo de retenção (\sim 3,7 min) e apenas o FAME C18:2 e FAME C18:3 têm boa separação. A ordem de eluição observada foi de FAME saturados + C18:1; C18:2 e C18:3. Observa-se também que os valores de fator de resposta variam com o aumento da cadeia e com o grau de insaturação. A figura 16 mostra os cromatogramas dos padrões de FAME injetados em mistura FAME saturados + FAME C18:1, FAME C18:2 e FAME C18:3 e mistura de FAME saturados e insaturados.

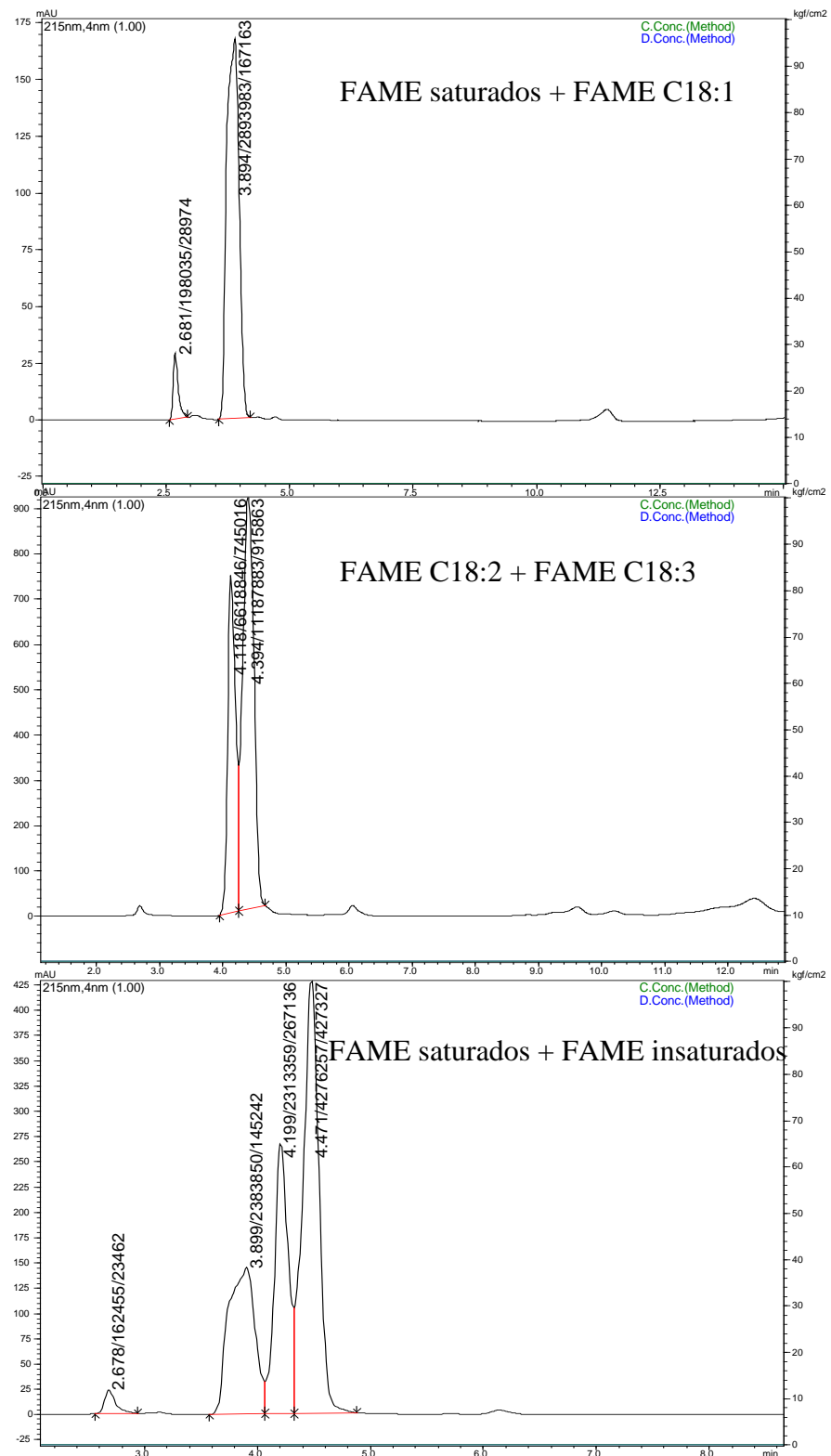


Figura 16. Cromatogramas obtidos por CLAE a 215 nm em modo normal.

Na tentativa de melhorar a resolução dos picos foi desenvolvido outro método, sendo este em modo sistema isocrático, fase móvel constituída de hexano, com fluxo de 0,5

mL/min, volume de injeção de 40 μ L e tempo de análise de 30 min. A figura 17 apresenta o perfil cromatográfico de uma amostra de biodiesel de uricuri, analisada no novo método.

O perfil cromatográfico do biodiesel mostrou boa resolução comparada com o método anterior, onde os picos estão bem resolvidos, além do tempo de análise ser menor (30 min), esse tempo é adequado para recondicionar a coluna. Porém, como os valores de fator de resposta para os padrões de FAME obtidos na análise por CLAE em modo normal foram todos diferentes, tanto na série insaturada como na saturada, os diferentes componentes de uma mistura de biodiesel apresentam resposta diferente ao detector e vários desses FAME coeluem. Portanto não é possível empregar este método na análise de conversão de ésteres.

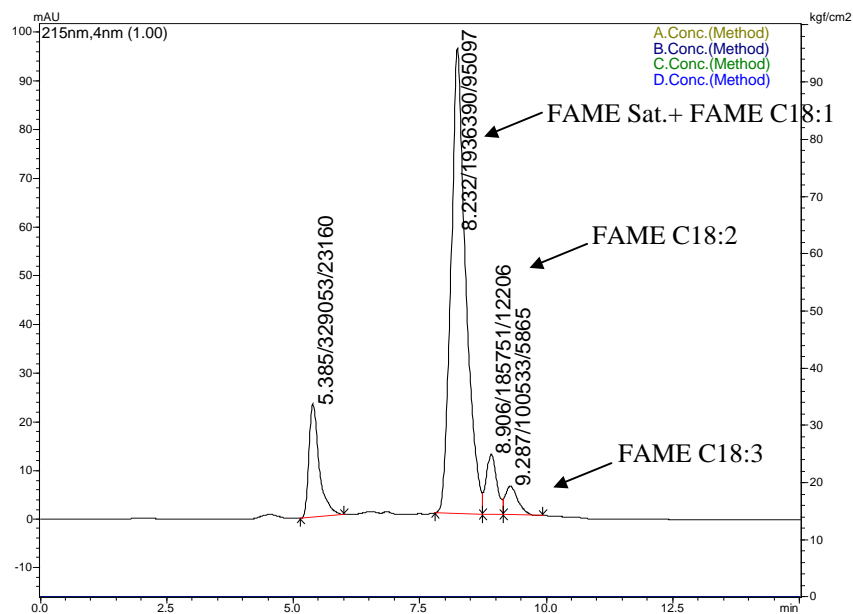


Figura 17. Perfil cromatográfico a 215 nm em modo normal de uma amostra de biodiesel de uricuri obtido pela transesterificação catalise ácida pela via metílica a 75 °C. Concentração da amostra de 2 mg/mL. Método isocrático.

4.3.2 Análise em Modo Reverso

O método desenvolvido em modo reverso foi obtido através de várias tentativas, modificando os tempos de análise cromatográfica assim como os gradientes. Para estas tentativas foi utilizada uma coluna LiChrospher® 100 RP-18 (250 x 4 mm; 5 µm), fluxo de 1 mL/min e volume de injeção de 40 µL.

Inicialmente, tomou-se como referência o método desenvolvido anteriormente por Holcapek *et al.*, 1999, com algumas adaptações, que consiste em um sistema gradiente não linear utilizando como fase móvel A: água, fase móvel C: ACN e fase móvel D: mistura de hexano:isopropanol (4:5), nas seguintes condições: 5% A + 95% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 6 min, permanecendo 100% C por 3 min, alterando para 30% C + 70% D em 9 min, permanecendo 30% C + 70% D por 10 min (período de análise), retornando para 100% C em 3 min (pós-análise) e permanecendo 100% C mais 4 min (pré-análise), resultando um tempo de análise de 35 min. A figura 18 mostra um exemplo de uma análise por CLAE neste método de uma amostra de biodiesel de uricuri obtido pela transesterificação catalíse ácida pela via metílica a 75 °C.

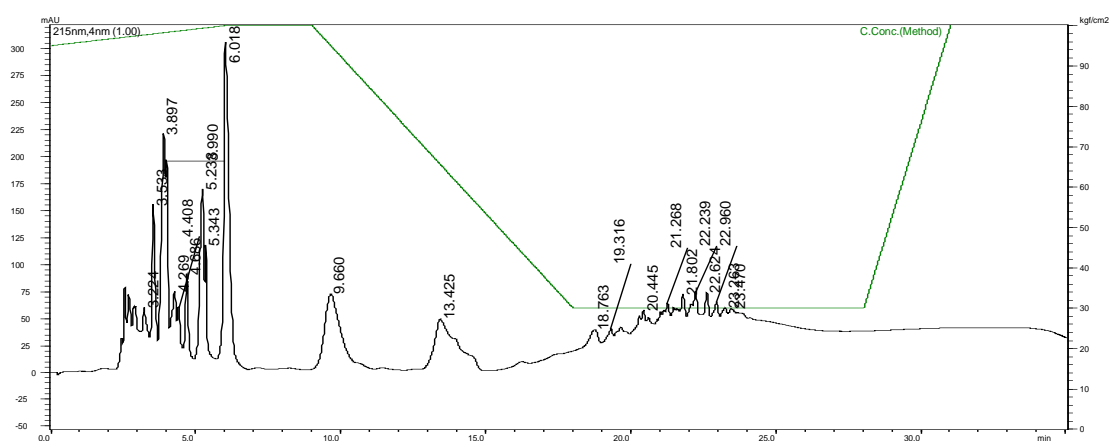


Figura 18. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

A partir do perfil cromatográfico observou-se que a resolução dos picos precisava ser melhorada, pois na região entre 2-7 min e 19-25 apresentam-se vários picos sobrepostos, na região de 7-16 min observam-se apenas dois picos.

Então várias condições de gradientes foram testadas na tentativa de obter melhor separação entre os picos e melhor aproveitamento do tempo de análise. No desenvolvimento do método foi testada apenas uma amostra de biodiesel de uricuri para cada tentativa, que foi a condição 4 (biodiesel obtido pela transesterificação catálise ácida pela via metílica a 75 °C por 24 h). As diferentes condições avaliadas estão descritas abaixo:

Análise 1

10% A + 90% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 12 min, permanecendo 100 % C por 2 min, alterando para 30% C + 70% D em 18 min, permanecendo 30% C + 70% D por mais 18 min, retornando para 100% C em 3 min, permanecendo 100% C mais 4 min, retornando para condição inicial 10% A + 90% C em 3 min e permanecendo 10% A + 90% C por mais 5 min, tempo total de análise de 65 min.

A figura 19 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

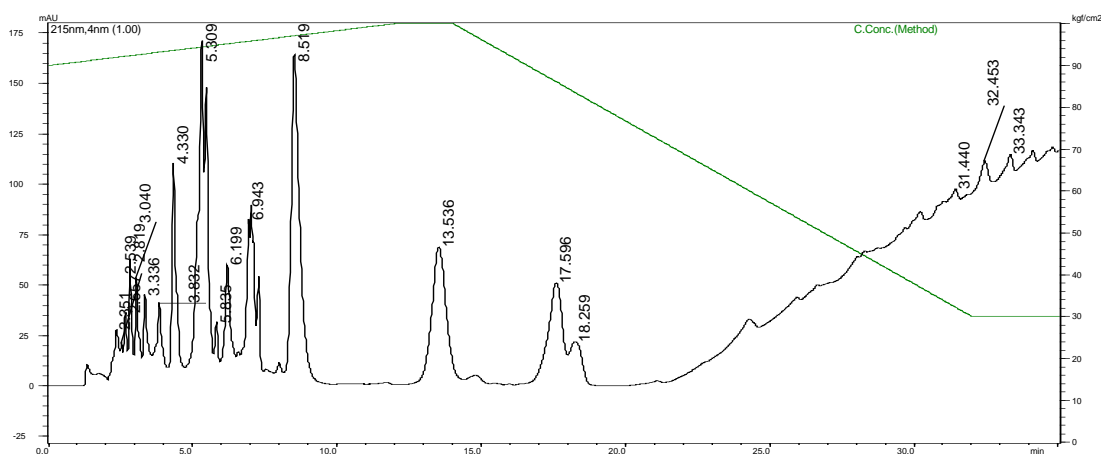


Figura 19. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de uricuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 1. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 2

20% A + 80% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 22 min, permanecendo 100 % C por 2 min, alterando para 30% C + 70% D em 18 min, permanecendo 30% C + 70% D por mais 18 min, retornando para 100% C em 3 min, permanecendo 100% C mais 4 min, retornando para condição inicial 20% A + 80% C em 3 min e permanecendo 20% A + 80% C por mais 5 min, tempo total de análise de 75 min.

A figura 20 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

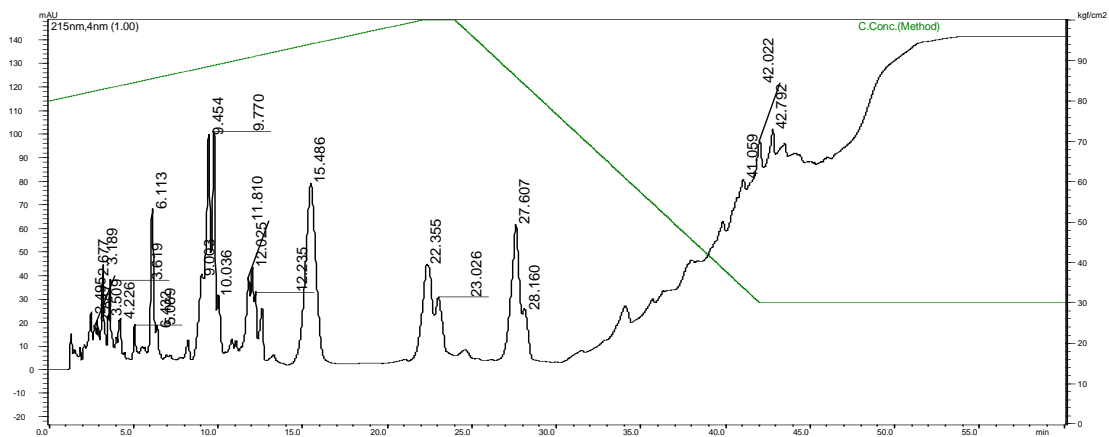


Figura 20. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 2. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 3

20% A + 80% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 22 min, permanecendo 100 % C por 6 min, alterando para 30% C + 70% D em 18 min, permanecendo 30% C + 70% D por mais 18 min, retornando para 100% C em 3 min, permanecendo 100% C mais 4 min, retornando para condição inicial 20% A + 80% C em 3 min e permanecendo 20% A + 80% C por mais 5 min, tempo total de análise de 79 min.

A figura 21 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

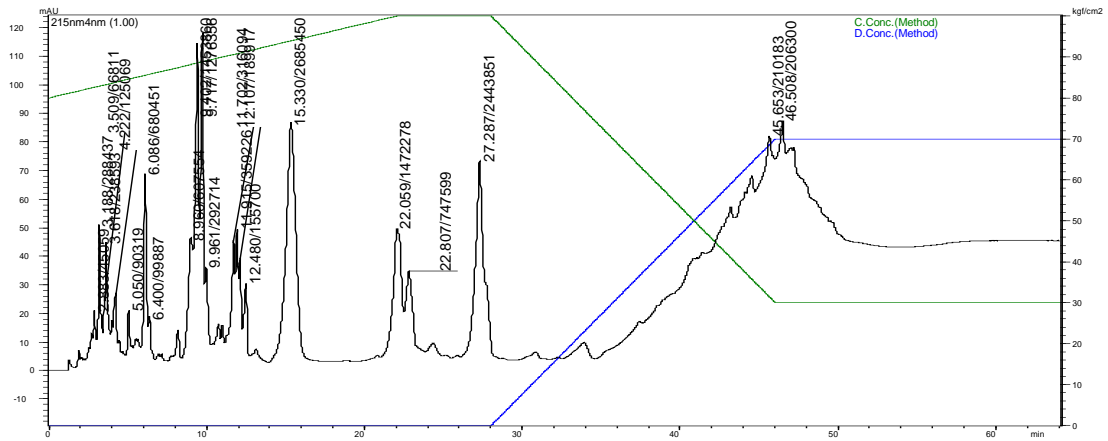


Figura 21. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 3. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 4

30% A + 70% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 35 min, permanecendo 100 % C por 2 min, alterando para 30% C + 70% D em 18 min, permanecendo 30% C + 70% D por mais 18 min, retornando para 100% C em 4 min, permanecendo 100% C mais 4 min, retornando para condição inicial 30% A + 70% C em 3 min e permanecendo 30% A + 70% C por mais 5 min, tempo total de análise de 89 min.

A figura 22 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

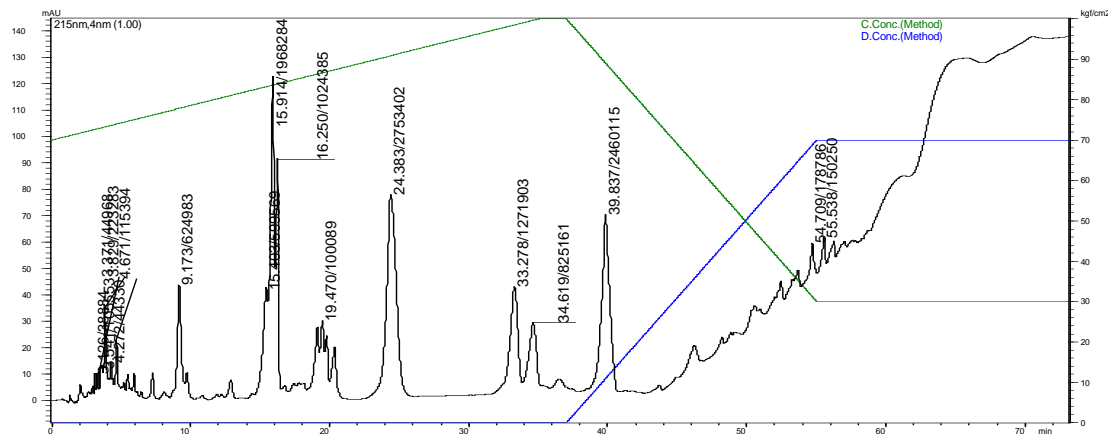


Figura 22. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 4. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 5

30% A + 70% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 10 min, alterando para 30% C + 70% D em 10 min, permanecendo 30% C + 70% D por 5 min, retornando para 100% C em 2 min, permanecendo 100% C por 1 min, retornando para condição inicial 30% A + 70% C em 1 min e permanecendo 30% A + 70% C por mais 1 min, tempo total de análise de 30 min. A figura 23 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

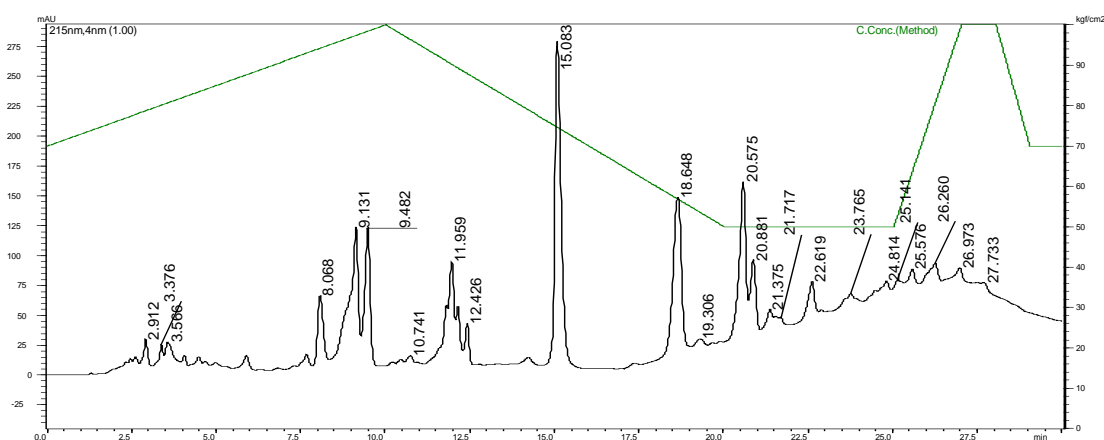


Figura 23. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 5. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 6

30% A + 70% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 25 min, permanecendo 100% C por 2 min, alterando para 50% C + 50% D em 10 min, alterando 30% C + 70% D em 10 min, permanecendo 30% C + 70% D por 5 min, retornando para 100% C em 2 min, permanecendo 100% C por 2 min, retornando para condição inicial 30% A + 70% C em 1 min e permanecendo 30% A + 70% C por mais 3 min, tempo total de análise de 60 min. A figura 24 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

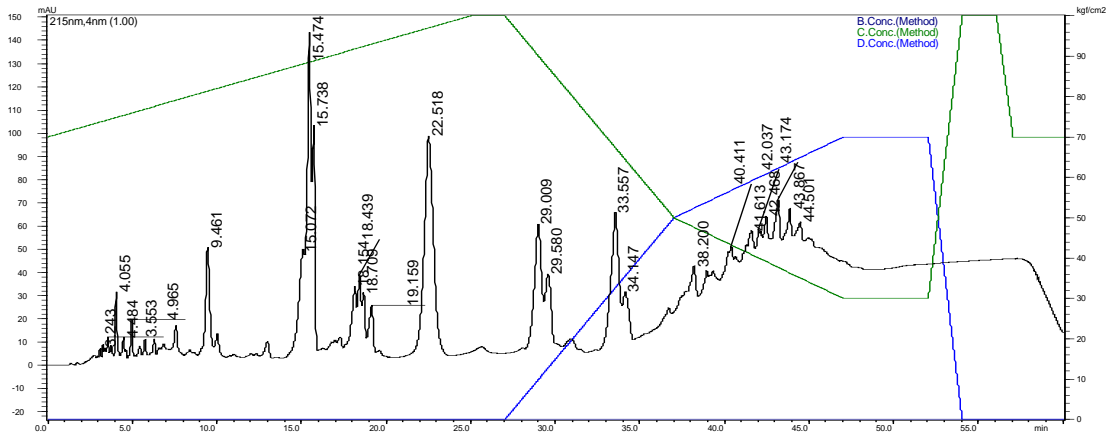


Figura 24. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 6. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 7

30% A + 70% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 10 min, alterando para 50% C + 50% D em 5 min, permanecendo 50% C + 50% D por 10 min, retornando para 100% C em 2 min, permanecendo 100% C por 1 min, retornando para condição inicial 30% A + 70% C em 1 min e permanecendo 30% A + 70% C por mais 1 min, tempo total de análise de 30 min. A figura 25 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

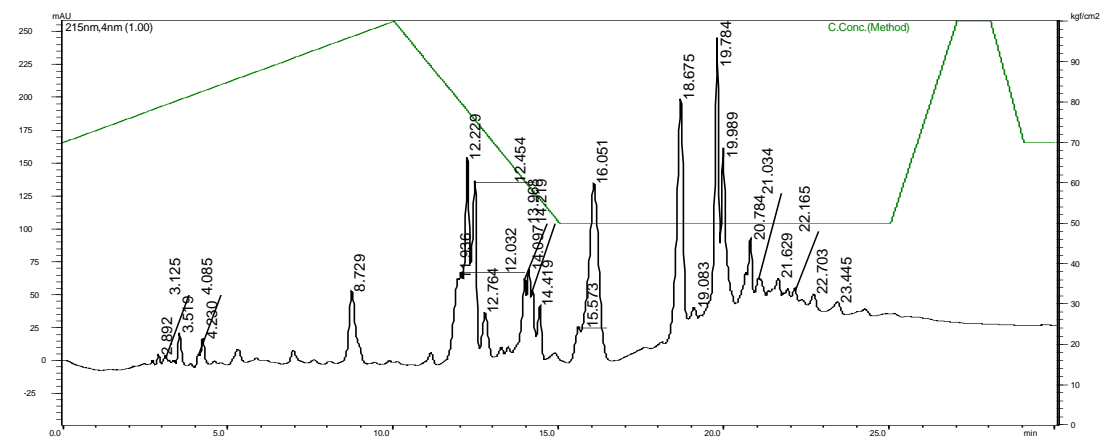


Figura 25. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 7. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 8

30% A + 70% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 6 min, alterando para 50% C + 50% D em 16 min, permanecendo 50% C + 50% D por 5 min, alterando a proporção para 30% C + 70% D em 5 min, retornando para 100% C em 2 min, permanecendo 100% C por 2 min, retornando para condição inicial 30% A + 70% C em 1 min e permanecendo 30% A + 70% C por mais 2 min, tempo total de análise de 33 min. A figura 26 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

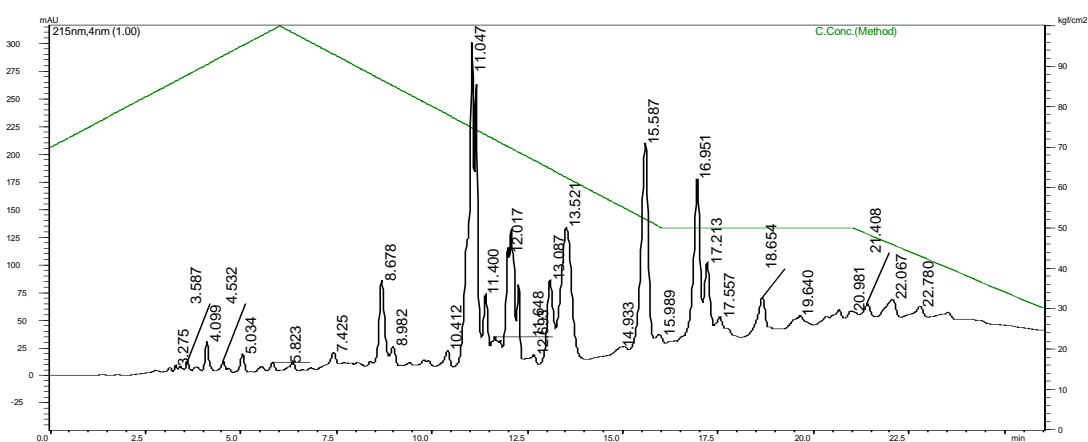


Figura 26. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 8. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

Análise 9

30% A + 70% C em 0 min, alterando esta proporção para 100% C em 6 min, alterando para 50% C + 50% D em 16 min, permanecendo 50% C + 50% D por 5 min, alterando a proporção para 30% C + 70% D em 5 min, permanecendo 30% C + 70% D por mais 5 min, retornando para 100% C em 2 min, permanecendo 100% C por 2 min, retornando para condição inicial 30% A + 70% C em 1 min e permanecendo 30% A + 70% C por mais 7 min, tempo total de análise de 43 min. A figura 27 mostra o cromatograma obtido neste método da amostra de biodiesel.

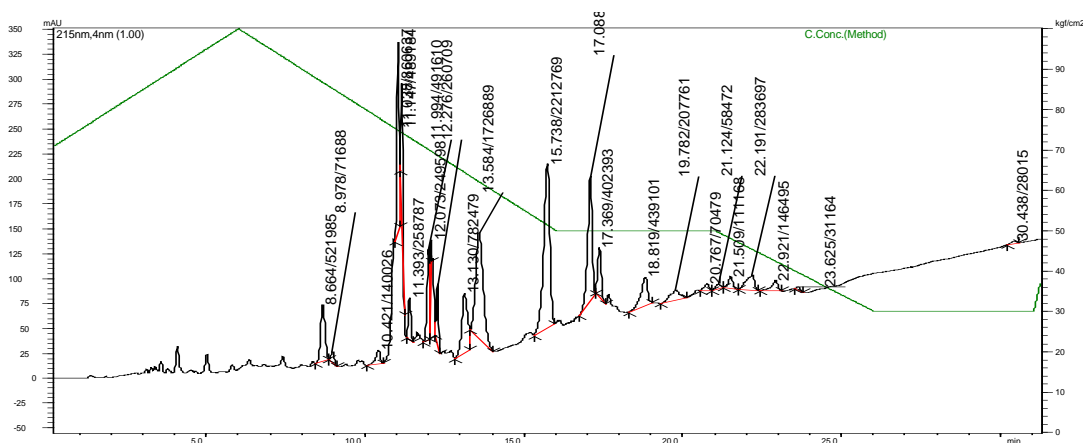


Figura 27. Perfil cromatográfico a 215 nm de uma amostra de biodiesel de urucuri (condição 4) obtido por CLAE em modo reverso análise 9. Concentração da amostra de 20 mg/mL.

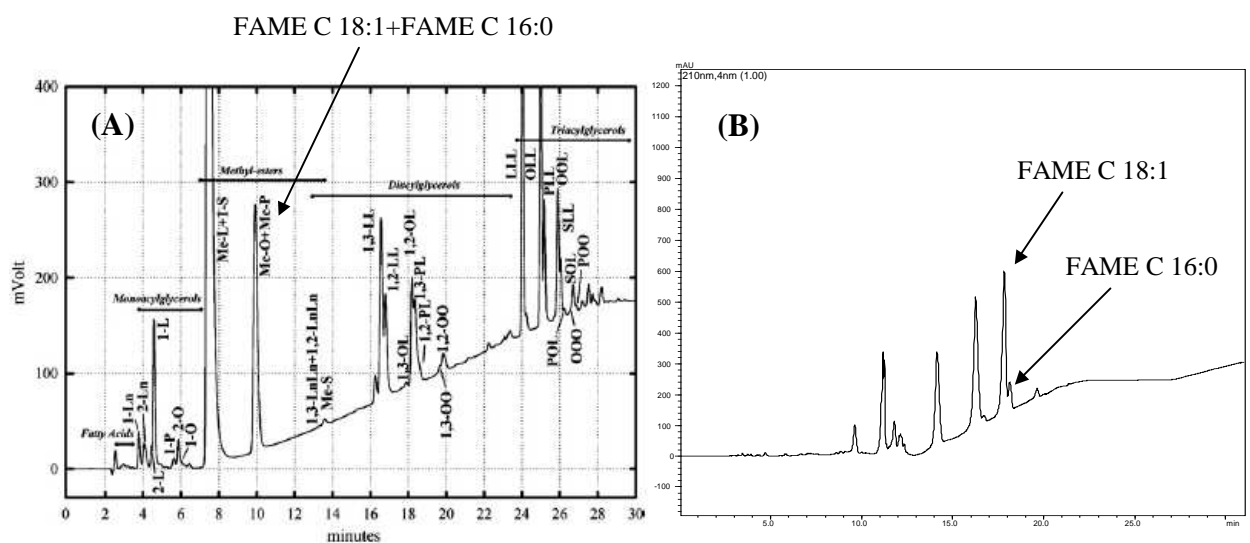
A melhor resolução dos picos foi alcançada com o método desenvolvido nas condições de análise 9. Depois de estabelecido o método foi injetado individualmente cada padrão comercial de ésteres de ácido graxo em triplicata para determinação dos seus tempos de retenção, e assim identificá-los nas amostras de biodiesel. A tabela 13 mostra as médias dos tempos de retenção e áreas dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) analisados em triplicata.

Tabela 13. Tempos de retenção e áreas médias dos padrões de FAME injetados em modo reverso. Volume de injeção 40 μ L. Concentração de 5 mg/mL.

Padrão	t_R (min) médio	Área média	Fator de resposta (mM^{-1})
FAME 12:0	14,437 \pm 0,010	3.390.658 \pm 116.751	145.351
FAME 18:2	14,937 \pm 0,913	11.169.822 \pm 84.269	657.836
FAME 14:0	15,734 \pm 0,008	3.048.331 \pm 140.093	148.051
FAME 18:1	17,009 \pm 0,001	4.669.985 \pm 27.470	276.921
FAME 16:0	17,256 \pm 0,023	2.430.606 \pm 11.487	131.472
FAME 18:0	18,798 \pm 0,001	2.397.165 \pm 30.661	143.111
FAME 20:0	20,094 \pm 0,005	2.190.786 \pm 17.585	143.080
FAME 22:0	21,321 \pm 0,047	1.966.744 \pm 4.203	139.489

A análise dos padrões de FAME mostrou boa separação, onde a ordem de eluição foi C12:0, C18:2, C14:0, C18:1, C16:0, C18:0; C20:0 e C22:0. Os valores de fator de reposta variam com o aumento da cadeia e com o grau de insaturação (tabela 13).

Di Nicola *et al.*, (2008), desenvolveu um método de análise por CLAE em modo reverso com detecção UV a 210 nm, onde a separação obtida foi inferior. De acordo com o cromatograma (A) mostrado na figura 28 pode-se verificar que o método apenas identifica FAME de cadeia longa e insaturada e o FAME 18:1 e FAME 16:0 coeluem. Já o método desenvolvido neste trabalho permite identificar todos os FAME inclusive o FAME 18:1 e FAME 16:0 com boa separação.



Fonte: Di Nicola *et al.*, 2008.

Figura 28. Comparação entre o método desenvolvido por Di Nicola *et al.*, (2008) (A) com o método de análise 9 desenvolvido neste trabalho(B). Perfis cromatográficos a 210 nm.

4.3.2.1 Quantificação dos ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos pelo método de padrão externo

A seguir estão apresentados os resultados das curvas analíticas dos padrões de FAME analisados em modo reverso. Observa-se que o coeficiente de correlação linear (R^2) de cada reta esteve acima de 0,990, indicando boa linearidade, nas faixas de concentração analisadas, possibilitando a quantificação dos compostos pelo método de padrão externo.

Assim os valores das áreas dos picos para cada amostra de biodiesel foram interpolados na curva de calibração de cada padrão de FAME, obtendo-se o teor de ésteres.

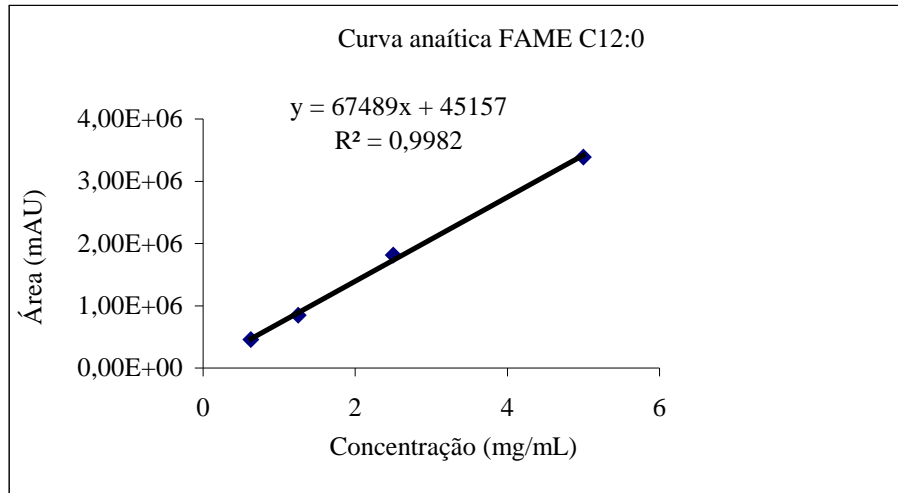


Figura 29. Curva analítica do FAME C12:0.

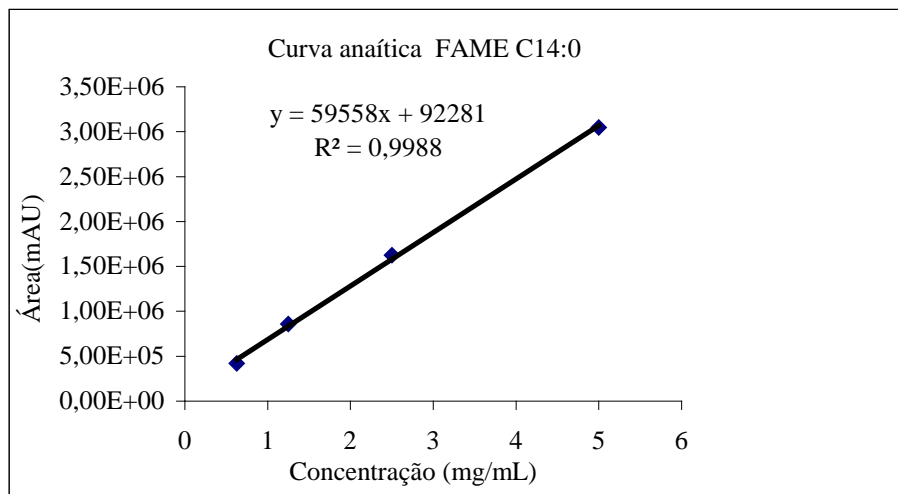


Figura 30. Curva analítica do FAME C14:0.

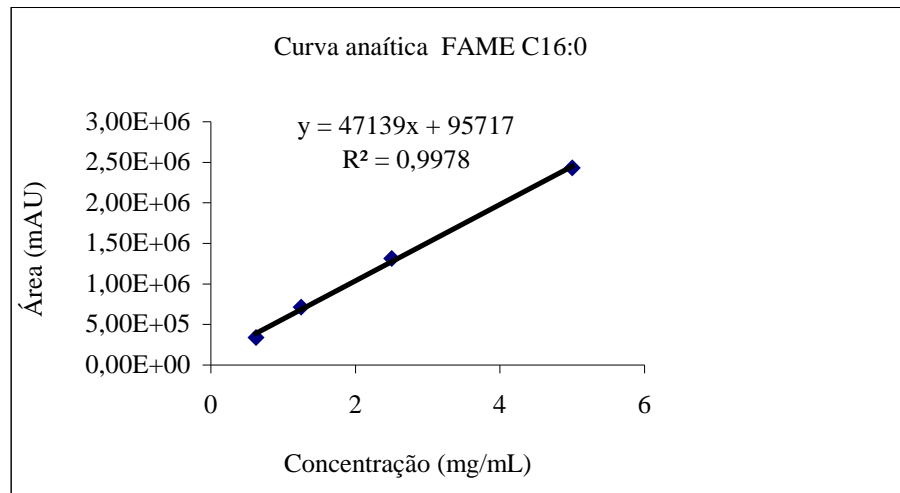


Figura 31. Curva analítica do FAME C16:0.

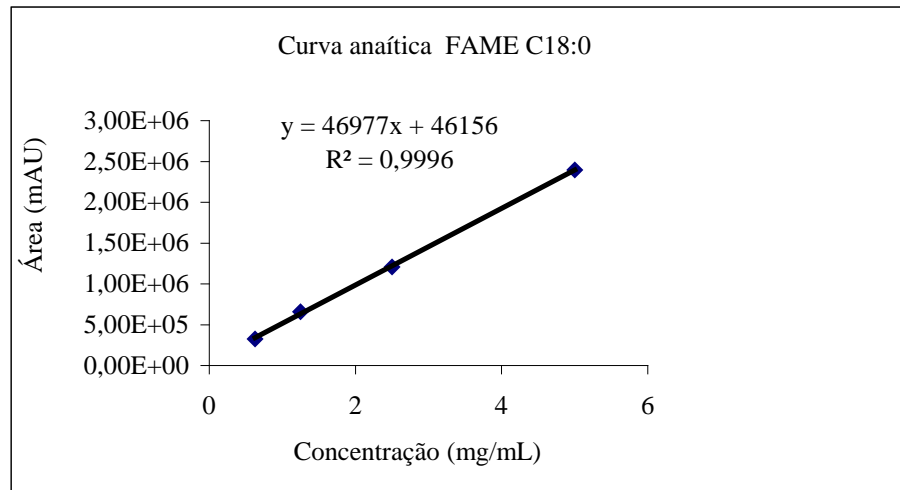


Figura 32. Curva analítica do FAME C18:0.

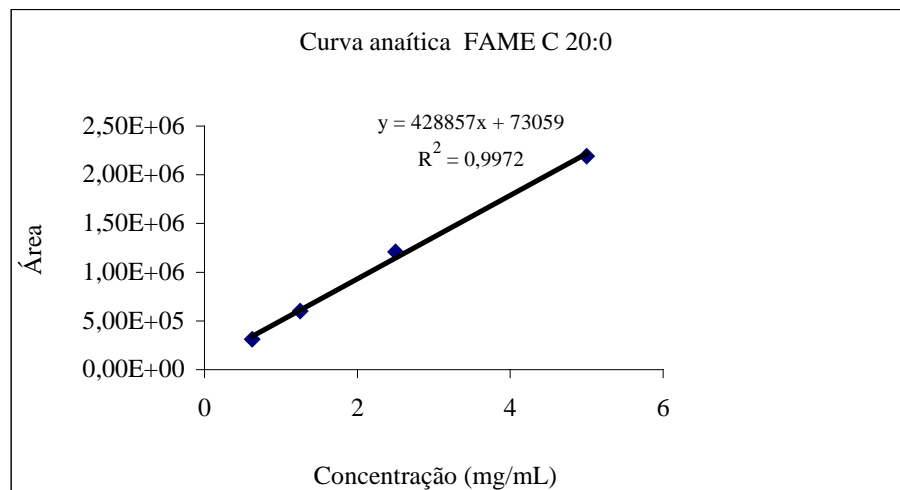


Figura 33. Curva analítica do FAME C20:0.

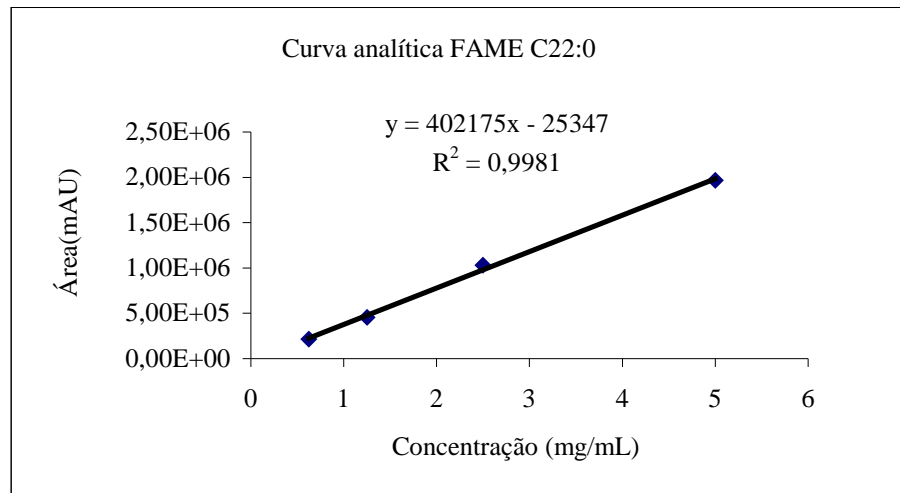


Figura 34. Curva analítica do FAME C22:0.

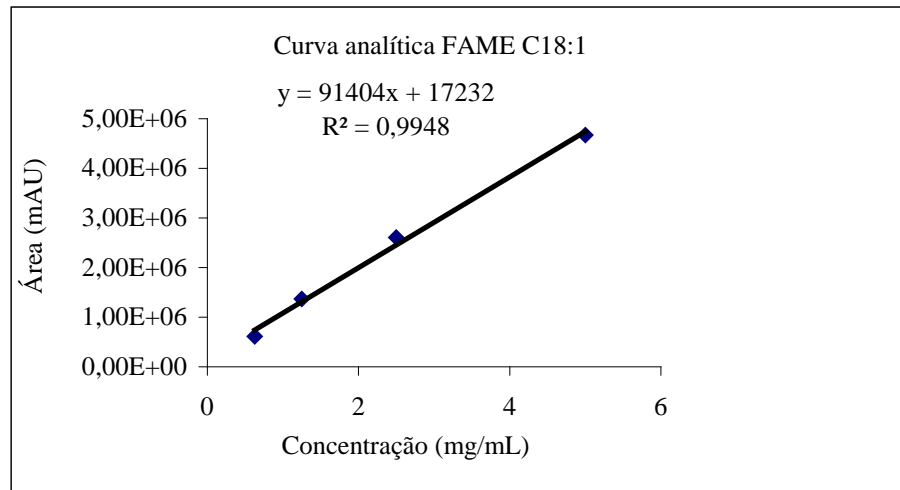


Figura 35. Curva analítica do FAME C18:1.

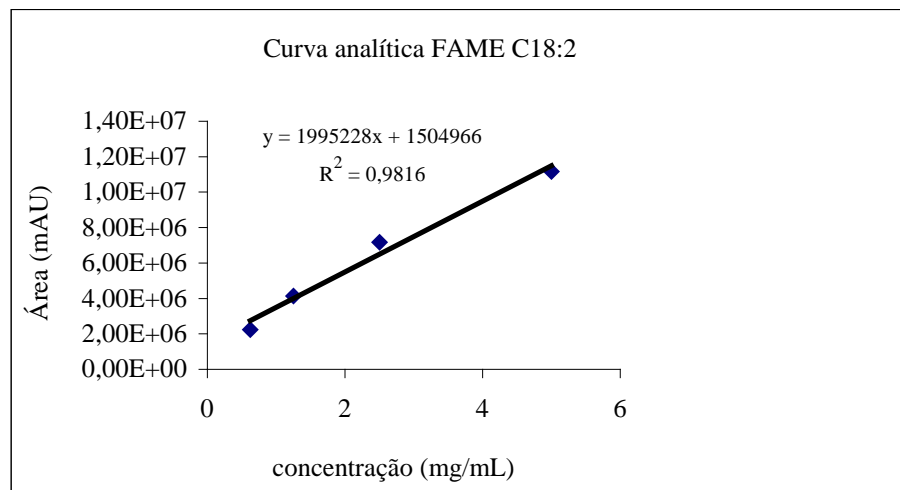


Figura 36. Curva analítica do FAME C18:2.

4.4 Síntese do biodiesel

A síntese do biodiesel pela catálise básica foi realizada apenas para o lote 1 devido seu ao baixo índice de acidez e para o lote 2, com alto índice de acidez, foi empregada a catálise ácida.

4.4.1 Transesterificação por catálise básica homogênea e heterogênea

Na conversão do óleo em biodiesel foi avaliado o emprego de três diferentes catalisadores utilizando metanol na proporção de 1:6. A tabela 14 mostra as condições e os resultados das reações.

Tabela 14. Conversão do óleo de uricuri em biodiesel pela transesterificação via metílica pela catálise básica.

Condição	Catalisador	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rend (%)	d (g/ cm ³)
1	1% NaOH	2	50	88,4	0,860
2	2% Metilato de sódio	2	50	93	0,865
3	0,25 % FASCAT 4350	24	120	99,9	0,864

Com relação ao rendimento da reação foi possível observar que o uso do catalisador FASCAT 4350 foi o que apresentou maior rendimento com relação aos outros, metilato de sódio e o hidróxido de sódio, catalisadores mais comumente empregados. O FASCAT 4350 é um catalisador heterogêneo denominado comercialmente de di-*n*-butil-oxo-estanho (98%) modificado, com fórmula química (C₄H₉)₂SnO (98%) modificado (Ferreira *et al.*, 2007). O rendimento pode estar associado à maior reatividade e à elevada temperatura. Segundo Ferreira *et al.*, (2007) um aumento na temperatura resulta em um aumento no rendimento da reação. Este aumento no rendimento pode estar relacionado com o aumento da reatividade das espécies envolvidas e na solubilidade dos catalisadores da reação. Entretanto, observa-se que a diferença no rendimento da reação não foi muito grande, levando em consideração o tempo de reação dos catalisadores convencionais, que foram

de 2 horas e em baixa temperatura. Estas duas variáveis (tempo e temperatura) são muito importantes na avaliação do processo de reação, para reduzir o custo de produção.

A análise qualitativa por CCDC-FN das amostras de biodieseis pode ser observada na figura 37. Os resultados verificados em placa cromatográfica mostraram que as condições 2 e 3 apresentam sinais significativos de triacilglicerídeo (TG). Apesar de todas as condições reacionais (1, 2 e 3) apresentarem sinais de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), a condição 1 (utilizando 1% de NaOH como catalisador) foi mais eficiente indicando que o biodiesel produzido é de melhor qualidade.

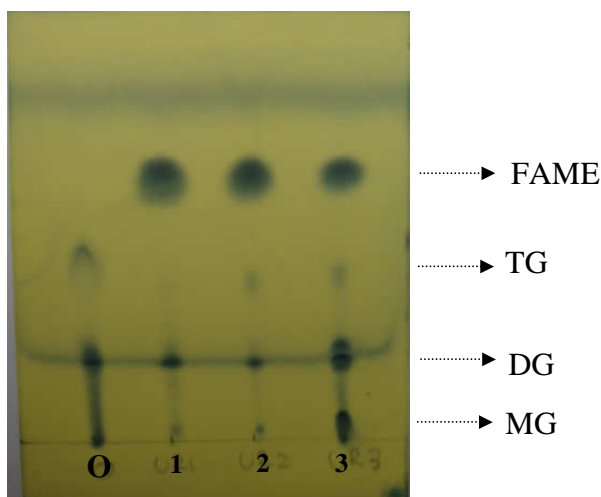


Figura 37. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos. Onde, (O) é o óleo, 1, 2, e 3 são as condições realizadas descritas na tabela 10. Placa eluída em hexano:éter etílico:ácido acético (80:16:4) e revelada em ácido fosfomolibdico 20% em etanol a 150 °C.

A qualidade do biodiesel também foi avaliada pela densidade, onde o biodiesel de boa qualidade possui densidade inferior a do óleo, ou seja, quanto menor essa densidade em relação à densidade do óleo melhor a qualidade do biodiesel. Assim o biodiesel obtido pela via metílica utilizando 1% de NaOH como catalisador (condição 1) apresentou melhor qualidade.

A figura 38 mostra um gráfico das três reações com diferentes catalisadores que relaciona o rendimento da reação com a conversão em ésteres metílicos através da densidade.

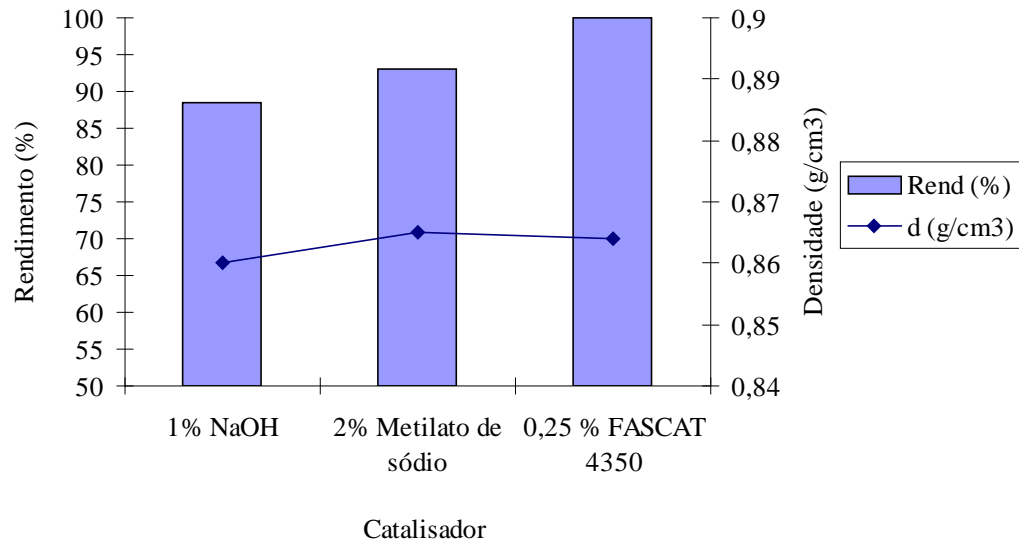


Figura 38. Relação entre o rendimento e a densidade das reações de transesterificação por catálise básica.

As amostras de biodieseis foram analisadas por CLAE em modo reverso no método de análise 9. A identificação dos picos foi realizada comparando com os tempos de retenção dos padrões de FAME. Os cromatogramas a 215 nm estão apresentados na figura 39, 40 e 41. As tabelas 15, 16 e 17 mostram a concentração de cada padrão de FAME e o teor de ésteres totais presente nas amostras de biodieseis.

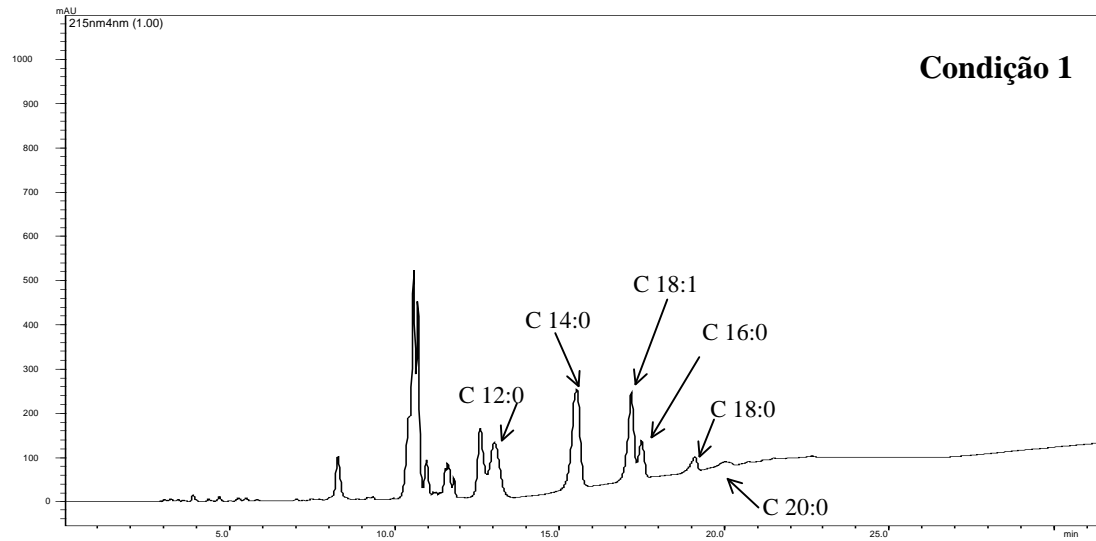


Figura 39. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 1% de NaOH como catalisador por 2 h a 50 °C (condição 1).

Tabela 15. Quantificação do biodiesel obtido utilizando 1% de NaOH como catalisador a 50 °C por 2h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	2.478.541	3,606	2.742.393	3,997	3,801	0,276	7,273
FAME 14:0	3.928.724	6,441	3.963.255	6,499	6,470	0,041	0,634
FAME 18:1	2.707.916	2,774	2.549.733	2,601	2,688	0,122	4,553
FAME 16:0	1.019.336	1,959	996.379	1,911	1,935	0,034	1,780
FAME 18:0	467.454	0,897	458.503	0,878	0,887	0,013	1,518
FAME 20:0	213.862	0,328	219.393	0,341	0,335	0,009	2,724

Teor de éster (%) 80,58

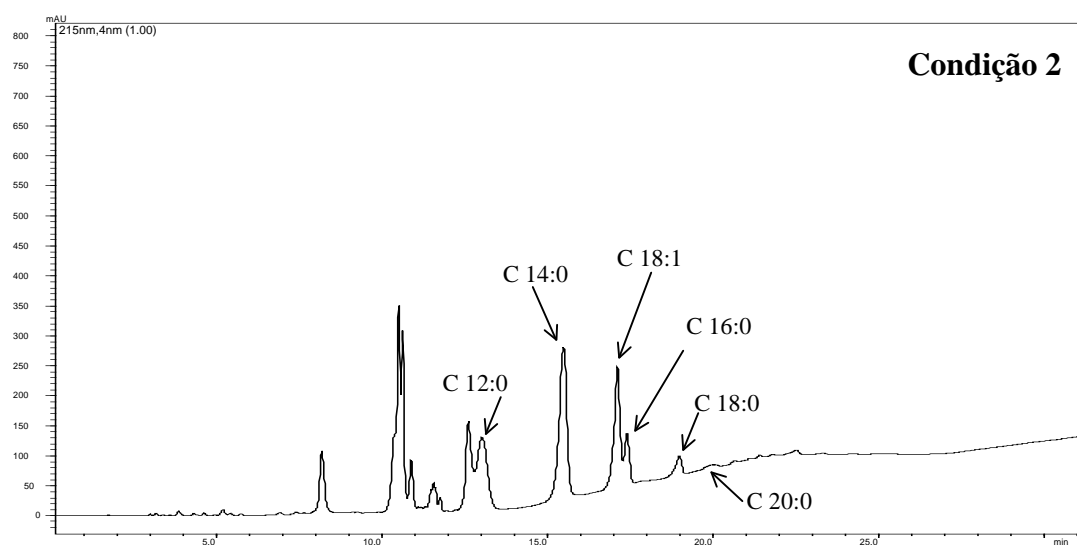


Figura 40. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 2% de metilato de sódio como catalisador por 2 h a 50 °C (condição 2).

Tabela 16. Quantificação do biodiesel obtido utilizando 2% de metilato de sódio 30% como catalisador a 50 °C por 2h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	2.503.233	3,642	2.644.687	3,852	3,747	0,148	3,955
FAME 14:0	4.232.897	6,952	4.286.066	7,041	6,997	0,063	0,902
FAME 18:1	2.491.899	2,538	2.473.845	2,518	2,528	0,014	0,553
FAME 16:0	954.520	1,822	848.282	1,596	1,709	0,159	9,324
FAME 18:0	387.460	0,727	431.992	0,821	0,774	0,067	8,661
FAME 20:0	144.744	0,167	170.344	0,227	0,197	0,042	21,426
FAME 22:0	33.678	0,147	36.040	0,153	0,150	0,004	2,774

Teor de éster (%) 80,51

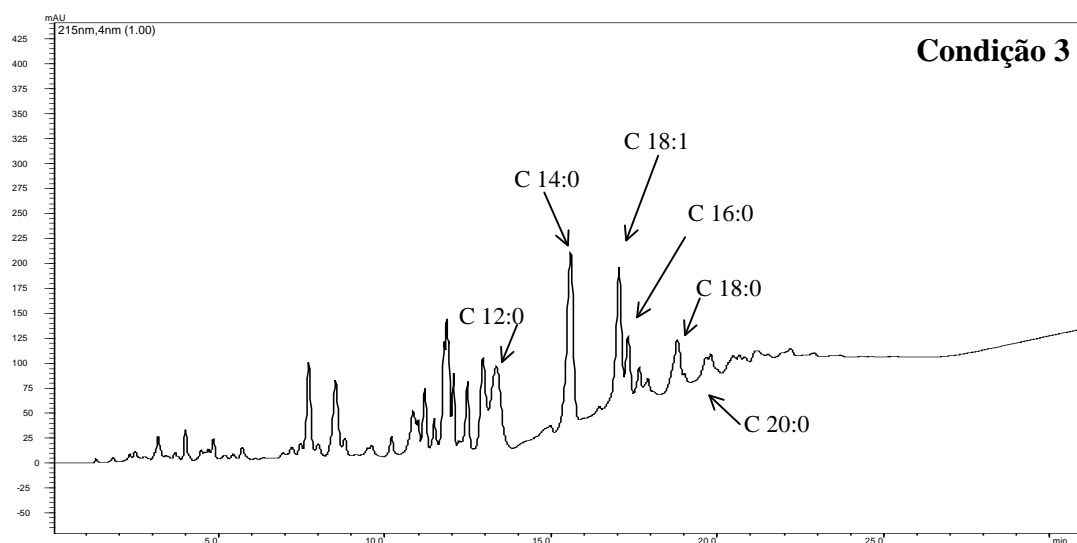


Figura 41. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 0,25% de FASCAT 4350 como catalisador por 24 h a 120 °C (condição 3).

Tabela 17. Quantificação do biodiesel obtido utilizando 0.25% de FASCAT 4350 como catalisador a 120 °C por 24h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAEE 12:0	1.668.648	2,406	1.513.265	2,175	2,290	0,163	7,108
FAME 14:0	2.378.145	3,838	2.422.722	3,913	3,875	0,053	1,366
FAME 18:1	1.155.969	1,076	1.362.404	1,302	1,189	0,160	13,431
FAME 16:0	375.429	0,593	388.647	0,621	0,607	0,020	3,264
FAME 18:0	558.059	1,090	556.589	1,087	1,088	0,002	0,203
FAME 20:0	166.624	0,218	183.694	0,258	0,238	0,028	11,822

Teor de éster (%) 46,44

As condições reacionais de transesterificação por catálise básica pela via metílica utilizando 1% de NaOH e 2% de metilato de sódio (condições 1 e 2, respectivamente) apresentaram teor de éster acima de 80% indicando melhor qualidade desses produtos, confirmando os resultados obtidos nas análises por CCDC-FN e densidade realizadas anteriormente.

4.4.2 Transesterificação por catálise ácida: via metílica x via etílica

A catálise ácida foi empregada para o lote 2, devido ao alto índice de acidez (8,72 mg KOH/g_{óleo}). Apenas três variáveis foram avaliadas: o tipo de álcool, que foi usado metanol e etanol, temperatura e o tempo. Segundo Schuchardt *et al.*, (1998), apesar do alto rendimento em ésteres alquílicos pela transesterificação por catalise ácida, as reações são lentas, exigindo altas temperaturas e tempo mais prolongado.

A tabela 18 mostra os resultados de rendimento e densidade obtida na catálise ácida utilizando metanol e etanol em diferentes tempos e temperaturas.

Tabela 18. Conversão do óleo em biodiesel por diferentes condições reacionais.

Condição	Álcool	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend (%)	d (g/ cm ³)
4	MeOH	75	24	73,9	0,879
5	MeOH	80	24	84,8	0,871
6	MeOH	80	8	77,3	0,894
7	EtOH	75	24	75,7	0,858
8	EtOH	85	24	88,9	0,854
9	EtOH	85	8	83,4	0,867

A conversão do biodiesel pode ser observada pela variação da densidade. Assim observou-se que as condições 7, 8 e 9 apresentaram um biodiesel de melhor qualidade (densidade inferior a do óleo de 0,91 g/cm³) e rendimentos mássicos superiores a 70%, em especial a condição 8 (catalisador 1 M de HCl, via etílica a 85 °C por 24 h) com rendimento de 88,9% e densidade 0,854 g/cm³. O que se nota é que a via etílica teve maior eficiência com relação ao rendimento e conversão, mostrando boa qualidade no combustível produzido com relação à via metílica, que através da análise por CCDC-FN (figura 42) mostrou uma conversão incompleta, pois de acordo com a placa cromatográfica, nas condições 4 e 5 (via metílica) ainda tem a presença de TG, FFA, DG e MG com maior intensidade.

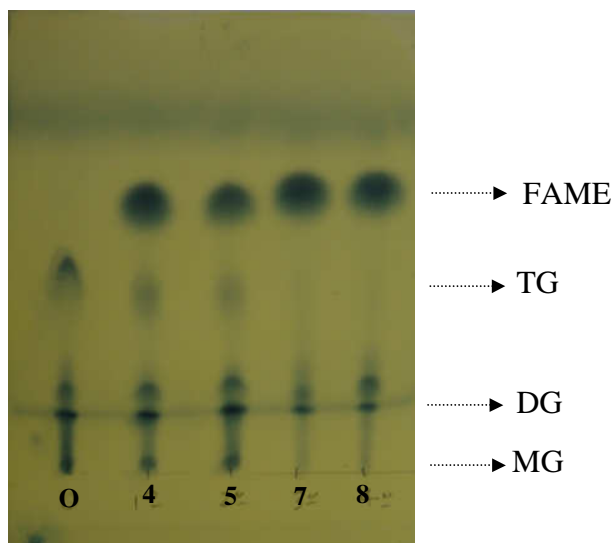


Figura 42. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos e etílicos. Onde, (O) é o óleo, e 4, 5, 7 e 8 são as condições realizadas descrita na tabela 20. Placa eluída em hexano: éter etílico: ácido acético (80:16:4) e revelada em ácido fosfomolibdico 20% em etanol a 150 °C.

A condição 5 pode ser comparada com a condição 6 pois foram realizadas nas mesmas condições reacionais (proporção de álcool, catalisador e temperatura), mas em tempos diferentes. A condição 6 apesar de ter sido realizada num tempo menor, o seu rendimento mássico e a qualidade (com relação a análise da densidade) foi inferior que na condição 5 (catalisador HCl 1 M, via metílica a 80 °C por 24 h) onde apresentou melhor qualidade (com densidade de 0,871 g/cm³) e rendimento mássico maior.

Com a mesma intenção podemos comparar a condição 8 com a condição 9, pois também foram realizadas nas mesmas condições reacionais (proporção de álcool, catalisador e temperatura), mas em tempos diferentes. A melhor condição, com relação ao rendimento mássico e qualidade do biodiesel, foi a condição 8 (catalisador HCl 1 M, via etílica a 85 °C por 24 h). Estas condições ainda precisam ser otimizadas no sentido de reduzir o tempo de reação visto que não houve muita diferença nos valores de densidade.

Os resultados de rendimento e conversão em ésteres metílicos e etílicos pela densidade podem ser melhor observados na figura 43.

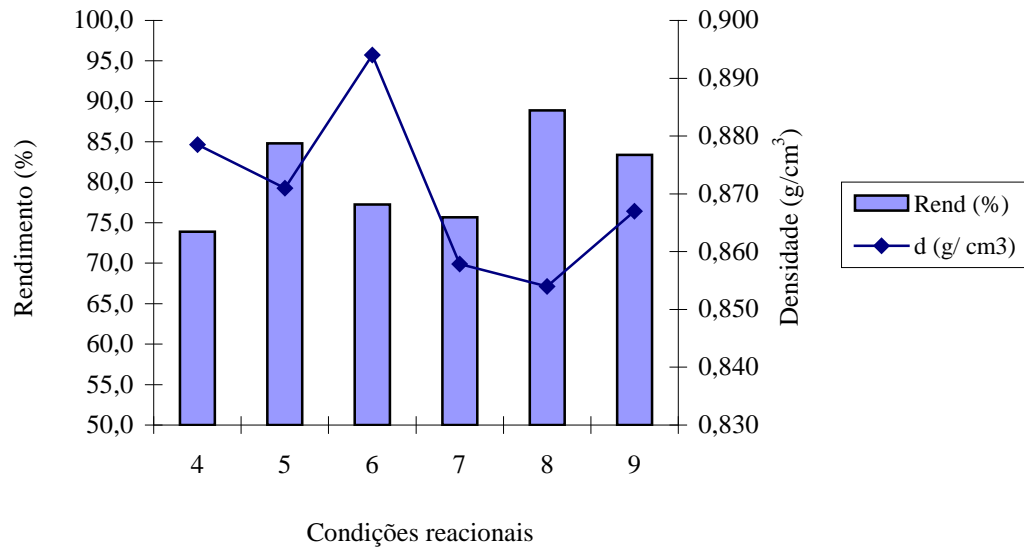


Figura 43. Relação entre o rendimento e a densidade das reações de transesterificação por catálise ácida.

Estes resultados foram confirmados por CLAE em modo reverso. Os cromatogramas foram obtidos a 215 nm e posteriormente os picos de FAME foram identificados, como pode ser visto nas figuras 44-49. Em seguida, a concentração de cada padrão de FAME e os teores de ésteres totais foram calculados. As tabelas 20-24 mostram a quantificação das amostras de biodieseis.

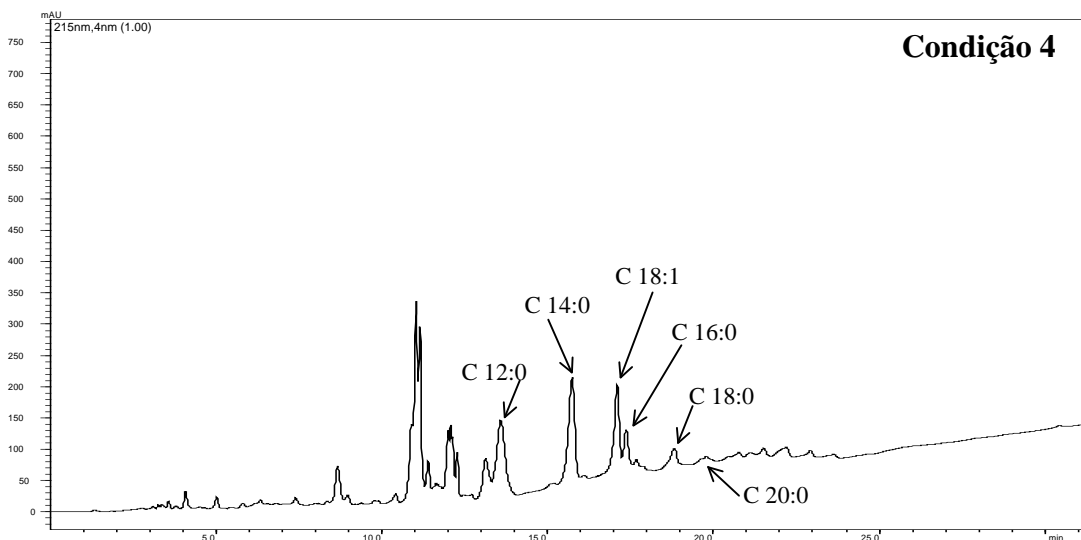


Figura 44. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via metílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 75 °C (condição 4).

Tabela 19. Quantificação do biodiesel obtido pela via metílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 75 °C por 24h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	1.726.889	2,492	1.706.151	2,461	2,476	0,022	0,877
FAME 14:0	2.212.769	3,560	2.222.185	3,576	3,568	0,011	0,313
FAME 18:1	1.240.139	1,168	1.216.201	1,142	1,155	0,019	1,603
FAME 16:0	402.393	0,651	406.909	0,660	0,655	0,007	1,034
FAME 18:0	418.530	0,793	452.233	0,864	0,829	0,051	6,123
FAME 20:0	154.450	0,190	169.266	0,224	0,207	0,024	11,798

Teor de éster (%) 44,45

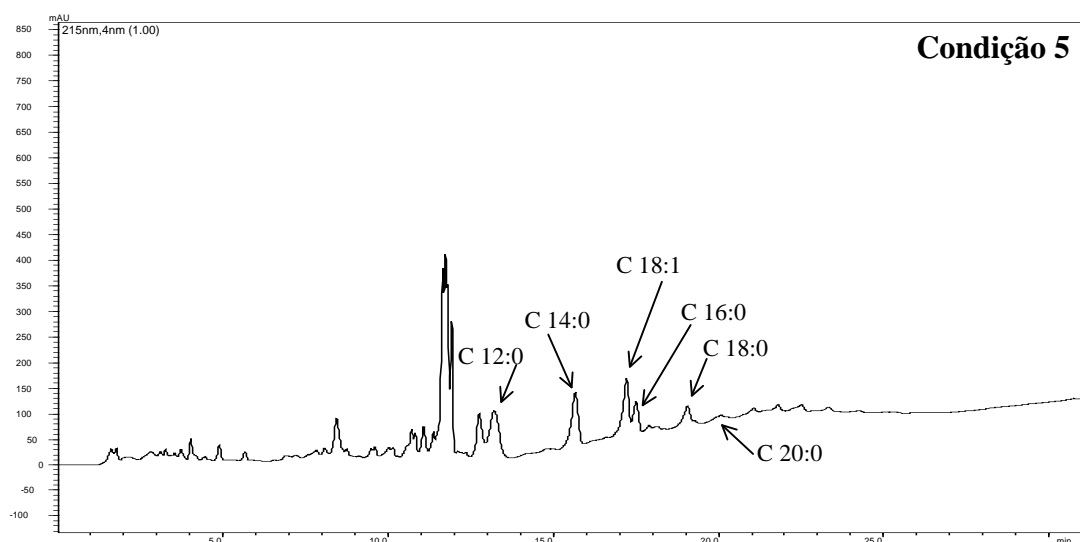


Figura 45. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de urucuri obtido pela via metílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 80 °C (condição 5).

Tabela 20. Quantificação do biodiesel obtido pela via metílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 80 °C por 24h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	1.814.704	2,622	1.638.120	2,360	2,491	0,185	7,427
FAME 14:0	1.496.609	2,358	1.489.109	2,345	2,352	0,009	0,379
FAME 18:1	1.515.434	1,469	1.439.976	1,387	1,428	0,058	4,087
FAME 16:0	689.760	1,260	657.719	1,192	1,226	0,048	3,920
FAME 18:0	449.559	0,859	439.890	0,838	0,848	0,015	1,715
FAME 20:0	30.557	0	31.252	0	0		

Teor de éster (%) 41,73

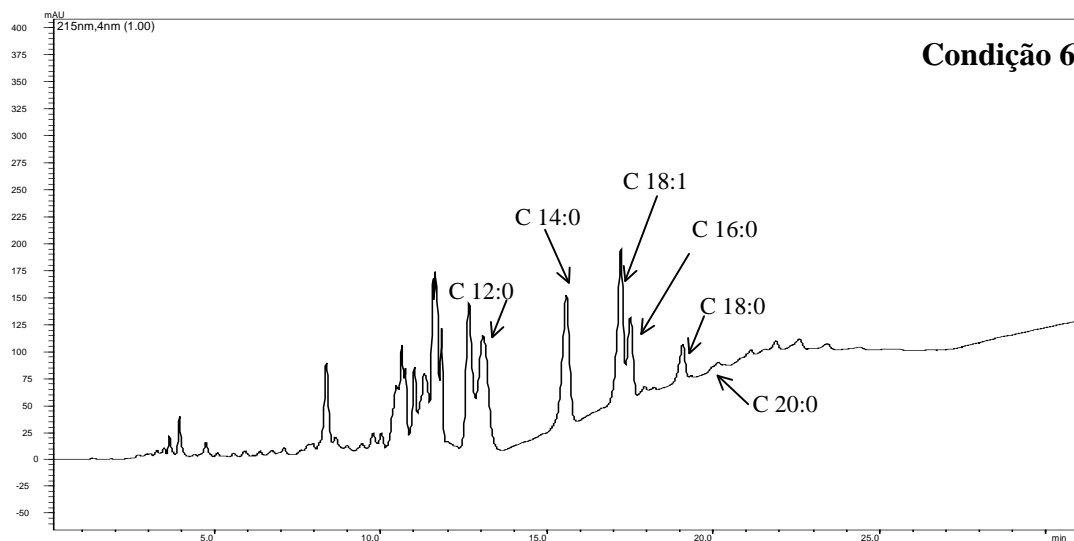


Figura 46. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de urucuri obtido pela via metílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 8 h a 80 °C (condição 6).

Tabela 21. Quantificação do biodiesel obtido pela via metílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 80 °C por 8h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	1.941.712	2,810	2.075.440	3,008	2,909	0,140	4,816
FAME 14:0	1.907.274	3,047	1.899.091	3,034	3,041	0,010	0,320
FAME 18:1	1.720.651	1,694	1.766.474	1,744	1,719	0,035	2,062
FAME 16:0	779.895	1,451	769.604	1,430	1,440	0,015	1,072
FAME 18:0	413.103	0,781	409.595	0,774	0,777	0,005	0,679
FAME 20:0	26.216	0	23.977	0	0	.	.
FAME 22:0	61.368	0,216	59.268	0,210	0,213	0,004	1,733
Teor de éster (%)	35,95						

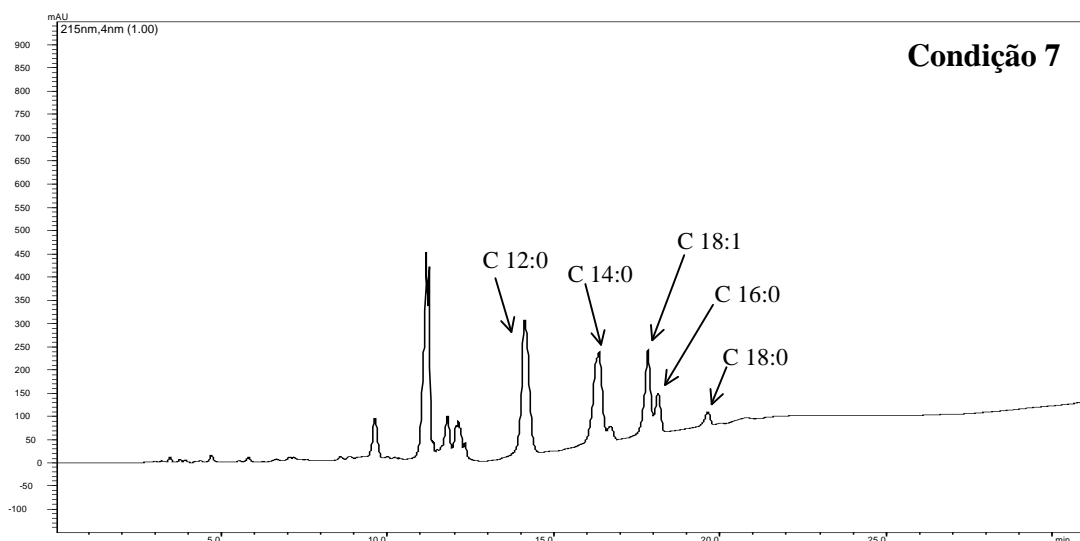


Figura 47. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via etílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 75 °C (condição 7).

Tabela 22. Quantificação do biodiesel obtido pela via etílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 75 °C por 24h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	4.812.482	7,064	4.745.770	6,965	7,014	0,070	0,996
FAME 14:0	3.082.288	5,020	3.162.441	5,155	5,088	0,095	1,870
FAME 18:1	2.137.361	2,150	2.413.617	2,452	2,301	0,214	9,288
FAME 16:0	859.205	1,620	917.029	1,742	1,681	0,087	5,160
FAME 18:0	341.363	0,628	317.675	0,578	0,603	0,036	5,911
FAME 20:0	82.067	0,021	83.821	0,025	0,023	0,003	12,547
Teor de éster (%)	83,55						

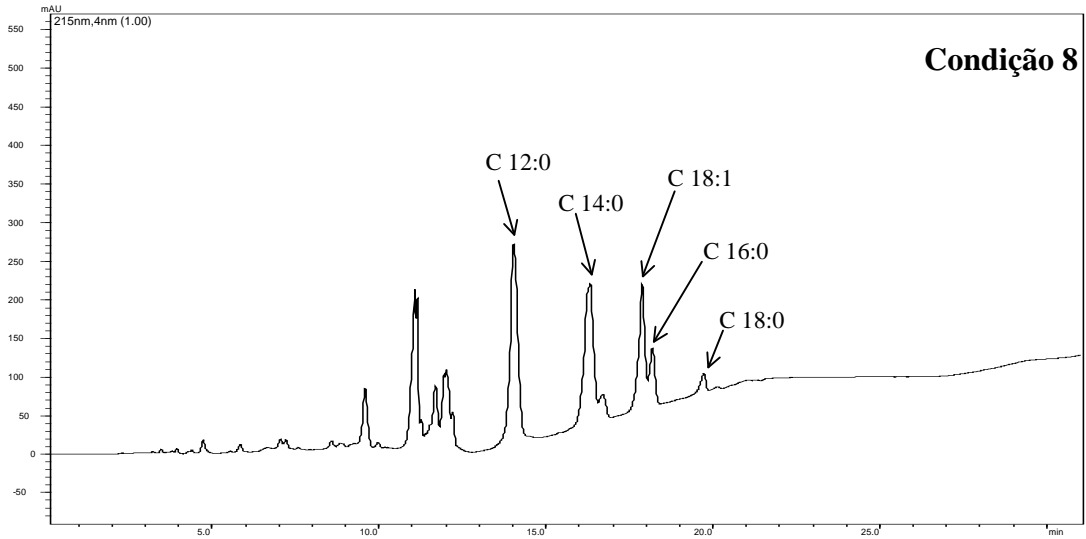


Figura 48. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via etílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 24 h a 85 °C (condição 8).

Tabela 23. Quantificação do biodiesel obtido pela via etílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 85 °C por 24h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. (mg/mL) _{Média}	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	4.138.385	6,065	4.261.831	6,248	6,156	0,129	2,101
FAME 14:0	3.552.762	5,810	3.507.219	5,734	5,772	0,054	0,937
FAME 18:1	2.162.774	2,178	2.347.364	2,380	2,279	0,143	6,267
FAME 16:0	819.504	1,535	866.266	1,635	1,585	0,070	4,425
FAME 18:0	302.696	0,546	275.270	0,488	0,517	0,041	7,986
FAME 20:0	59.047	0	59.416	0	0	.	.
Teor de éster (%)	81,54						

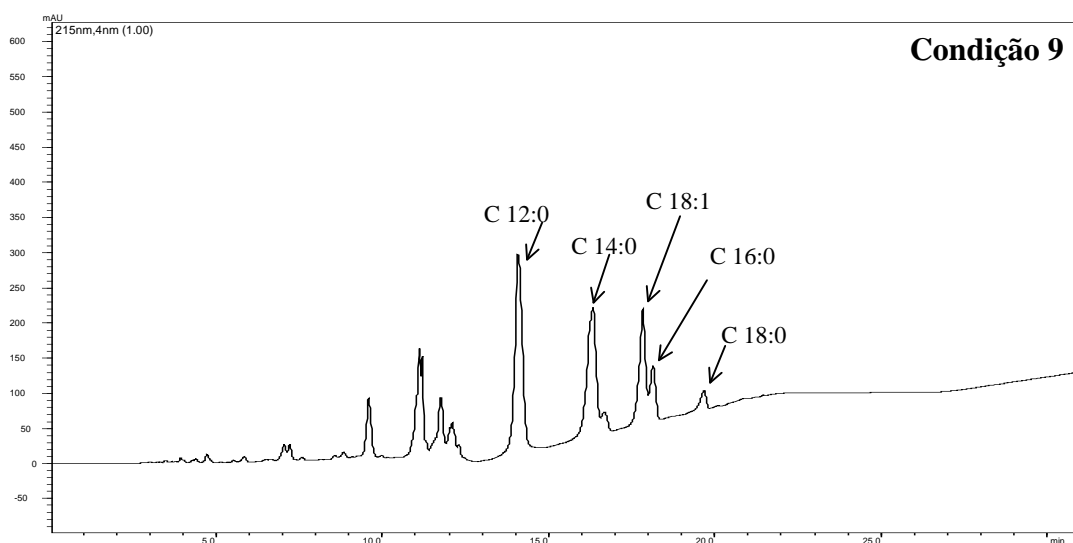


Figura 49. Perfil cromatográfico a 215 nm obtido por CLAE em modo reverso, da amostra de biodiesel de uricuri obtido pela via etílica utilizando 1 M de HCl como catalisador por 8 h a 85 °C (condição 9).

Tabela 24. Quantificação do biodiesel obtido pela via etílica, utilizando 1M de HCl como catalisador a 85 °C por 8h.

Padrão	Área 1° Injeção	Conc. (mg/mL)	Área 2° Injeção	Conc. (mg/mL)	Conc. Média (mg/mL)	Desvio	CV (%)
FAME 12:0	4.307.758	6,316	4.277.445	6,271	6,293	0,032	0,505
FAME 14:0	3.289.392	5,368	3.363.129	5,492	5,430	0,088	1,612
FAME 18:1	2.280.464	2,306	2.259.429	2,283	2,295	0,016	0,709
FAME 16:0	871.533	1,646	863.497	1,629	1,637	0,012	0,736
FAME 18:0	350.426	0,648	309.414	0,560	0,604	0,062	10,220
FAME 20:0	39.542	0	38.763	0	0	.	.
Teor de éster (%)	81,30						

Apesar de o metanol ser o álcool mais empregado na produção de biodiesel, principalmente por apresentar várias vantagens de custo e benefício, os resultados de teor de ésteres utilizando metanol foram inferiores quando comparados aos obtidos com etanol, onde a condição 7 (catálise ácida via etílica a 75 °C por 24 h) apresentou maior teor de ésteres de 83,55%.

Segundo Ma *et al.* (1999), a taxa de conversão e rendimento de ésteres e claramente influenciada pela temperatura. Nos nossos estudos, o efeito da temperatura foi avaliado, mas sem alcançar uma conclusão. Os resultados obtidos utilizando metanol como álcool

indicaram que o aumento da temperatura provocou um aumento no rendimento mássico da reação e na qualidade (decréscimo da densidade) do produto obtido. Porém, ao avaliar a taxa de conversão em ésteres (teor de ésteres) nota-se que este valor diminui levemente com o aumento da temperatura, por exemplo, a condição 4 (75 °C) e a condição 5 (80 °C), apresentaram teor de ésteres de 44,45% e 41,73%, respectivamente. Este resultado não está coerente com os dados da literatura, visto que o aumento da temperatura ocasiona um aumento na conversão em ésteres (Ma *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 2010).

Na via etílica, o efeito da temperatura também foi avaliado. Foi observado também que o aumento da temperatura ocasionou um aumento no rendimento mássico (ver tabela 20), mas diminuiu a conversão em ésteres, onde a condição 7 (75 °C) e a condição 8 (85 °C), apresentaram teor de ésteres de 83,55% e 81,54%, respectivamente. Estes resultados incoerentes podem ter sido ocasionados devido ao tipo de aquecimento empregado nos experimentos, já que foi utilizada uma chapa elétrica onde o controle de temperatura é pouco confiável, ocasionando uma flutuação na temperatura no decorrer da reação.

O emprego do etanol apresenta algumas vantagens sobre o metanol. A principal delas está relacionada à questão ambiental. Como o etanol e o óleo são originados da biomassa renovável, toda a massa de CO₂ emitida para a atmosfera (decorrente da combustão do biodiesel nos motores) é previamente capturada durante a fase agrícola da cadeia de produção, em decorrência do processo fotossintético. Assim, o ciclo do carbono se fecha com a compensação da emissão de CO₂ durante a sua queima. Outras vantagens do emprego do etanol são a baixa toxicidade e menor volatilidade, proporcionando maior segurança no armazenamento e no manuseio. Além das várias vantagens já citadas, vale ressaltar que o Brasil é líder mundial na produção de etanol da cana-de-açúcar, assim proporciona maior disponibilidade do álcool no mercado interno. Apesar de o etanol apresentar um custo maior que o metanol, a escolha do tipo de álcool a ser

empregado deve ser avaliada, mas se a questão do custo não for um fator determinante na decisão, o uso do etanol torna-se bastante promissor.

Outro aspecto que pode ser observado é com relação ao catalisador utilizado. A catálise básica homogênea apesar de proporcionar uma reação mais rápida e rendimentos reacionais altos, ela só pode ser aplicada a óleos com baixos índices de acidez o que não é muito comum em óleos amazônicos obtidos de forma ainda inapropriada nas comunidades locais.

4.4.3 Monitoramento do curso da reação

O monitoramento da reação foi realizado apenas para a catálise ácida, pelo fato de ser uma reação demorada (24 h) e a determinação do tempo mínimo necessário de reação, um resultado de grande interesse. O monitoramento da reação foi feito preliminarmente por cromatografia por camada delgada e pela densidade absoluta. Estes resultados podem ser observados na análise por CCDC-FN como mostra a figura 50 (pela via metflica) e figura 51 (pela via etflica) num tempo de 24 h.

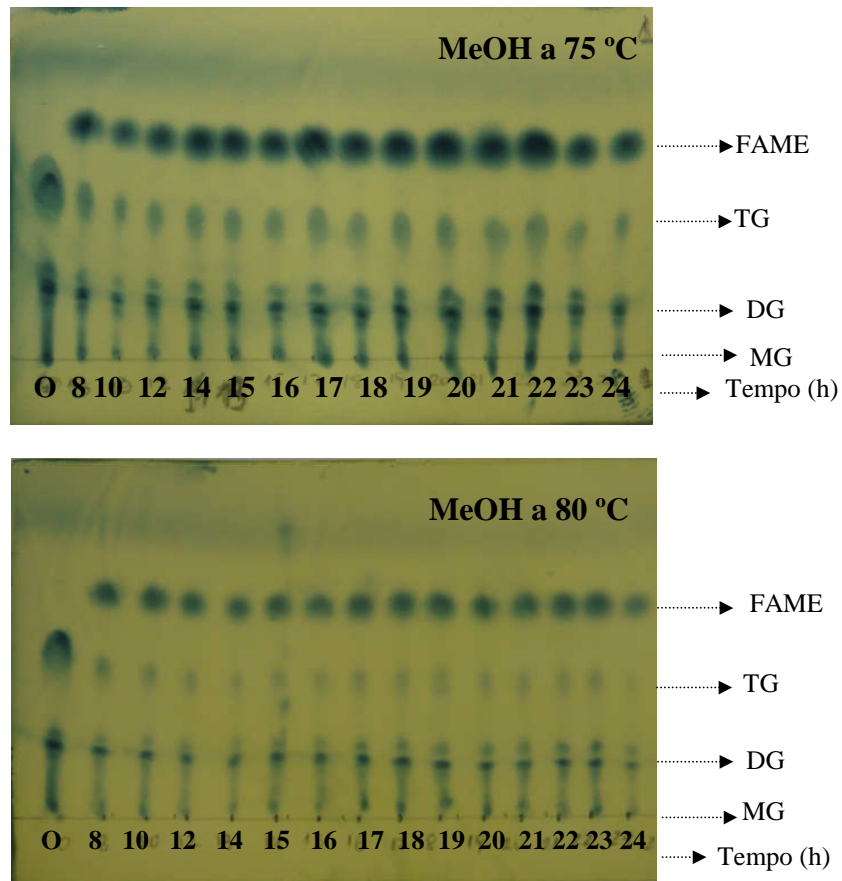


Figura 50. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos obtidos mediante as condições 4 e 5 em função do tempo.

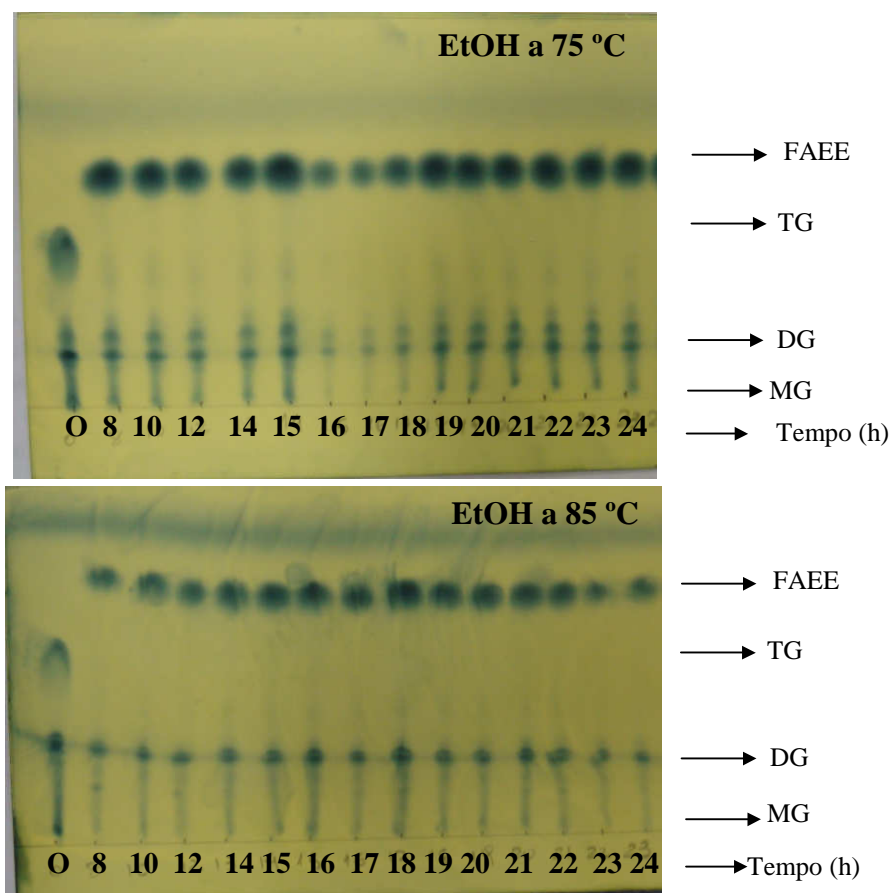


Figura 51. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres etílicos obtidos mediante as condições 7 e 8 em função do tempo.

De acordo com a análise por CCDC-FN, podemos dizer que tanto para via etílica quanto para via metílica em diferentes temperaturas, a partir de 8 h de reação o perfil cromatográfico não mudou muito indicando que o tempo de 24 h não seja necessário. Como a CCDC é uma análise qualitativa, faz-se necessário analisar os dados de densidade a cada tempo de reação para obter o tempo mínimo de reação. A figura 52 mostra um gráfico da densidade versus o tempo das reações de transesterificação por catálise ácida nas condições 4, 5, 7 e 8 (ver tabela 18 das condições reacionais).

A avaliação da qualidade pela densidade mostrou que a partir de 8 h de reação a densidade teve pouca alteração. Para via etílica observa-se que a densidade continua a diminuir com o tempo de reação, mas a partir de 14 h de reação a densidade não se altera muito.

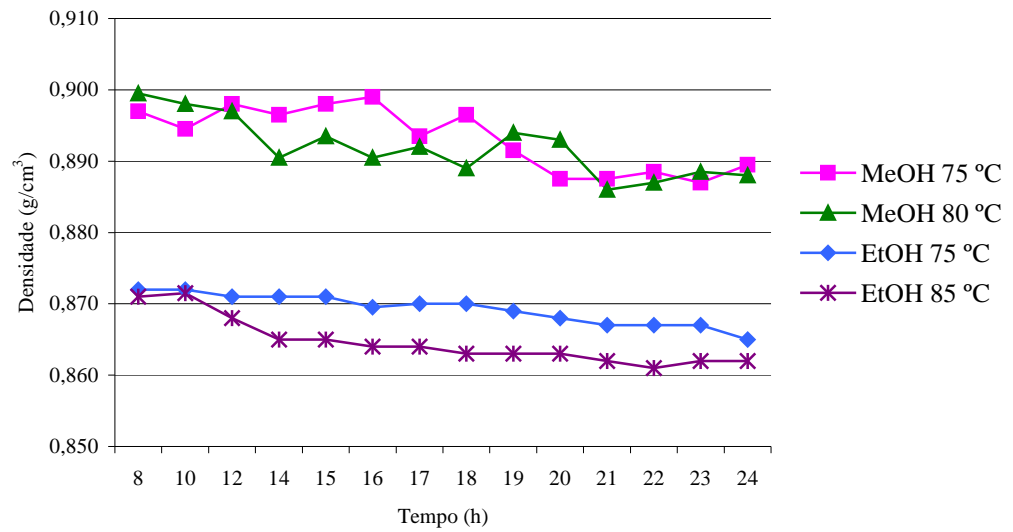


Figura 52. Gráfico da densidade versus o tempo de reação das condições reacionais 4, 5, 7 e 8 (tempo de reação 24 h).

Na figura 53 estão mostrados os perfis de conversão obtidos por CLAE em função do tempo das reações via metílica e etílica sob as condições reacionais 4, 5, 7 e 8.

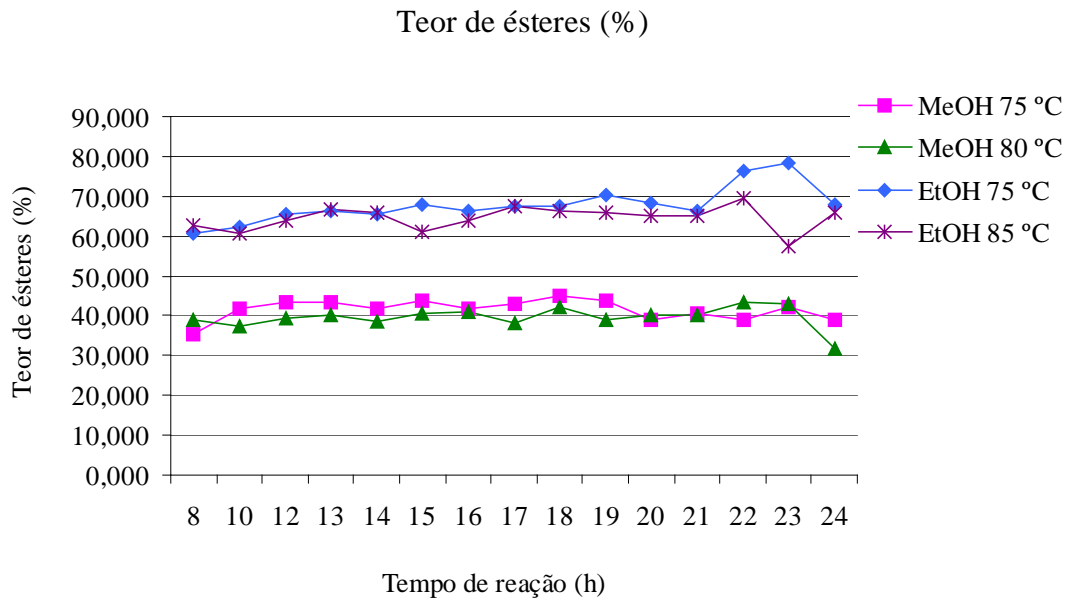


Figura 53. Gráfico do teor de ésteres em função do tempo de reação das condições reacionais 4, 5, 7 e 8 (tempo de reação 24 h).

A taxa de conversão em ésteres metílicos e etílicos em função do tempo a partir de 8 h de reação está praticamente em equilíbrio.

O monitoramento também foi realizado para as reações nas condições 6 e 9 (tempo de reação de 8 h). A análise qualitativa por CCDC-FN (figura 54) da condição 6 mostra que a partir de 1 h de reação já há conversão em ésteres metílicos e que com o passar do tempo de reação a presença de triacilglicerídeo (TG) vai diminuindo. Esta observação pode ser confirmada pela análise do gráfico de densidade versus tempo através da figura 55. O gráfico mostra que a densidade diminui com o tempo isso significa que a conversão aumenta com o curso da reação.

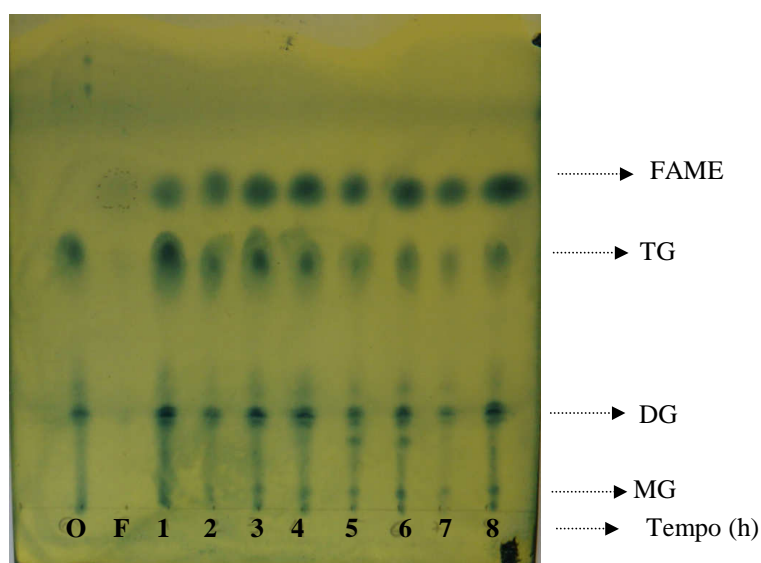


Figura 54. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos das alíquotas coletadas durante a reação 6 (via metílica a 80 °C por 8 h). O: óleo; F: padrão de FAME 16:0.

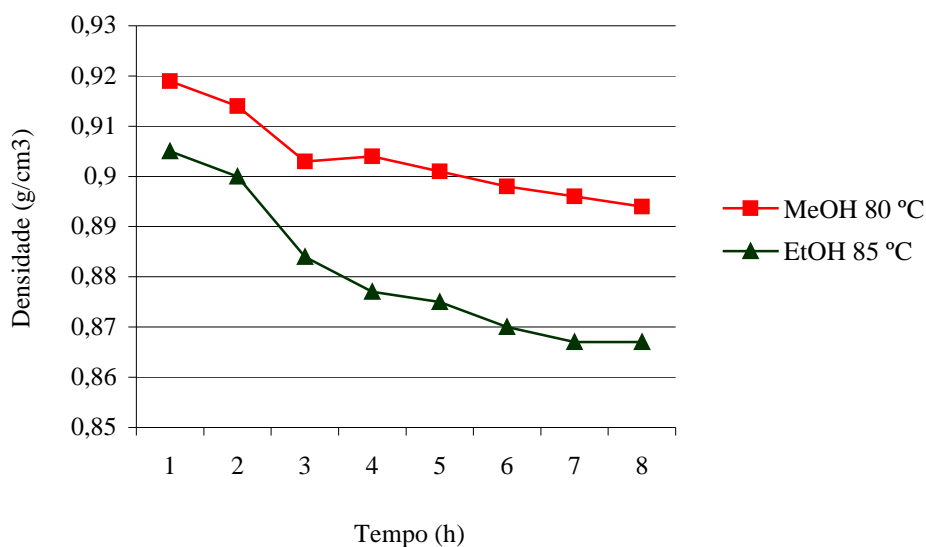


Figura 55. Gráfico da densidade versus o tempo de reação das condições reacionais 6 e 9 (tempo de reação 8 h).

A análise por CCDC-FN da condição 9 (figura 56) evidencia a mesma observação feita anteriormente, que a conversão aumenta com o tempo de reação, pois a presença de triacilglicerídeo (TG) vai diminuindo com o passar do tempo. Também pode ser visto que a partir de 6 h de reação quase não se nota a presença de TG. O gráfico da densidade pelo tempo (figura 55) mostra que a qualidade do biodiesel vai aumentando com o tempo (densidade diminui).

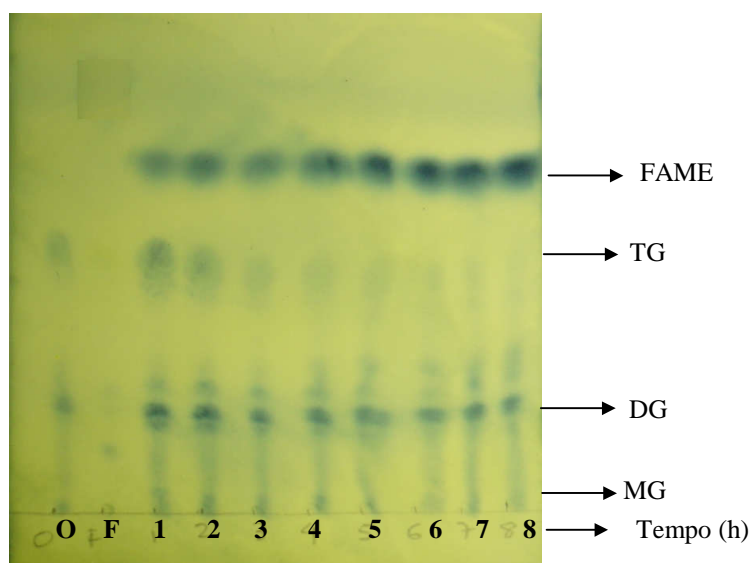


Figura 56. Análise por CCDC-FN da conversão em ésteres metílicos das alíquotas coletadas durante a reação 9 (via etílica a 85 °C por 8 h). O: óleo; F: padrão de FAME 16:0.

A análise da taxa de conversão em ésteres metílicos e etílicos por CLAE em função do tempo confirmaram os resultados obtidos por CCDC-FN e densidade. Os resultados mostraram que a partir de 6 h de reação a condição 6 (via metílica a 80 °C por 8 h) e a condição 9 (via etílica a 85 °C por 8 h) o teor de ésteres é praticamente constante. Na figura 57 estão apresentados os perfis de conversão em função do tempo das reações via metílica e etílica sob as condições reacionais 6 e 9.

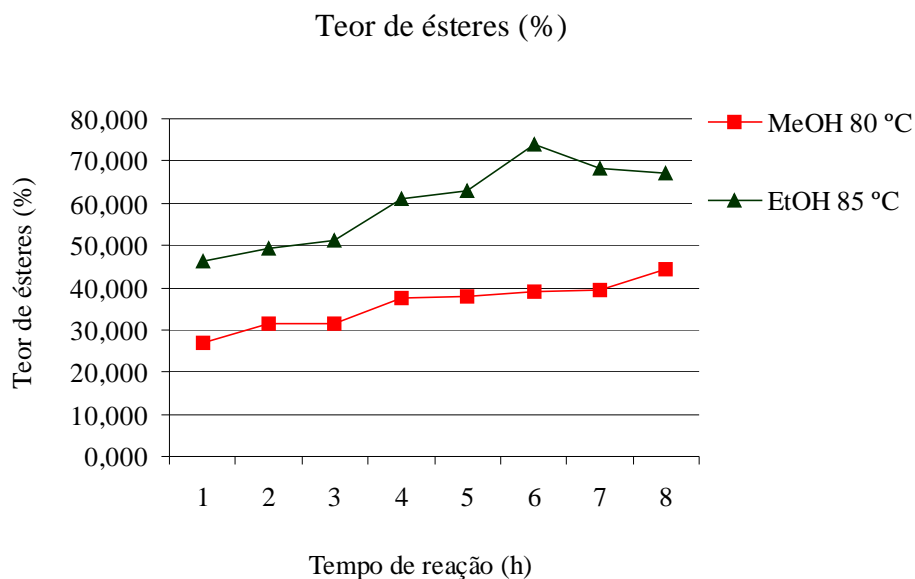


Figura 57. Gráfico do teor de ésteres em função do tempo de reação das condições reacionais 6 e 9 (tempo de reação 8 h).

É interessante observar que para a catálise ácida a conversão do óleo de uricuri em biodiesel foi mais favorável pela via etílica do que pela via metílica. Considerando que o biodiesel de uricuri está sendo avaliado para a geração de energia elétrica em comunidades isoladas na Amazônia, o uso de etanol, principalmente hidratado, tornará o processo mais viável e sustentável do ponto de vista social, econômico e ambiental.

4.5 Estudo fitoquímico do material insaponificável

4.5.1 Extração do material insaponificável

Considerando que o teor de matéria insaponificável do óleo de uricuri (lote 2) obtido a partir da caracterização físico-química foi de 0,52%, foi necessário partir de 100 g de óleo para obtenção de razoável quantidade de massa para iniciar o estudo fitoquímico da matéria insaponificável do óleo.

Foi obtido 2,319 g, o que equivale a 2% de material insaponificável extraído do óleo. Esse valor superior deve-se provavelmente porque durante o processo de extração o óleo sofreu uma reação de transesterificação e boa parte do óleo foi convertida em ésteres.

4.5.2 Identificação das frações isoladas

Durante o fracionamento em coluna de sílica flash, três frações foram separadas para identificação: a Fr4, Fr7, Fr14, pelo seu grau de pureza e pela quantidade disponível (figura 58).

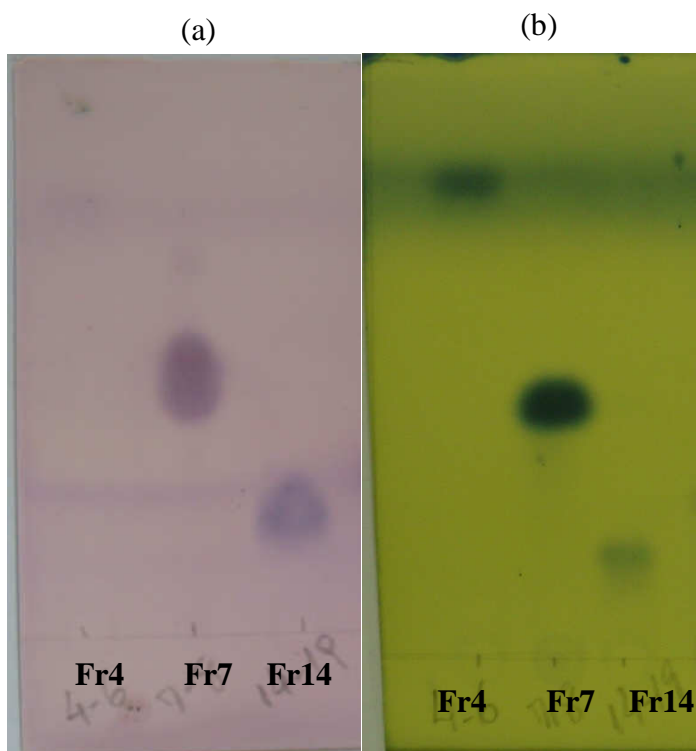


Figura 58. Análise por CCDC-FN das frações isoladas da coluna sílica flash. Placa eluída com hexano:acetato de etila (95:5). (a) revelada em anisaldeído; (b) revelada em solução etanólica de ácido fosfomolibdico 20 %.

4.5.2.1 Identificação da Fr4

Considerando a baixa polaridade da fração 4 e a pureza apresentada por CCDC-FN, a identificação da Fr4 foi realizada por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (CG-EM). A análise do perfil cromatográfico da fração Fr4 (figura 59) mostra que é composta de 14 componentes.

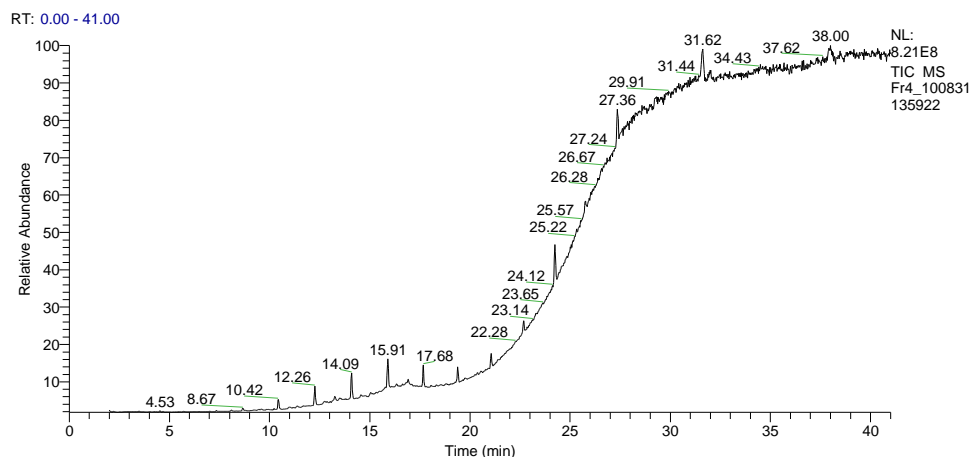


Figura 59. Análise por CG da fração Fr4 isoladas da coluna sílica flash.

Assim pela análise dos espectros de massas (ANEXO 1) e a consulta as bibliotecas de espectros de massas disponíveis no equipamento (NIST, Wiley) mostrou que a mistura é composta de hidrocarbonetos (parafina) onde estão apresentados na tabela 25.

Tabela 25. Identificação dos picos majoritários da fração FR4 por CG-EM.

Pico	t_R (min)	Substância	Fórmula
1	8,67	octadecano	$C_{18}H_{38}$
2	10,42	nonadecano	$C_{19}H_{40}$
3	12,26	eicosano	$C_{20}H_{42}$
4	14,09	heneicosano	$C_{21}H_{44}$
5	15,91	docosano	$C_{22}H_{46}$
6	17,68	tricosano	$C_{23}H_{48}$
7	19,39	tetracosano	$C_{24}H_{50}$
8	21,06	pentacosano	$C_{25}H_{52}$
9	22,69	hexacosano	$C_{26}H_{54}$
10	24,24	heptacosano	$C_{27}H_{56}$
11	25,77	octacosano	$C_{28}H_{58}$
12	27,36	nonacosano	$C_{29}H_{60}$
13	31,62	hetriacontano	$C_{31}H_{64}$
14	38,00	tritriacontane	$C_{33}H_{68}$

4.5.2.2 Identificação da Fr7

A fração Fr7 apresentou massa elevada de 1,4 g, correspondendo a 70% do material insaponificável (MI), então como o teor de MI foi grande e já se suspeitava de que boa parte do óleo havia sido convertido em ésteres no processo de extração, então esta fração

foi comparada com padrão de FAME (éster metílico de ácido graxo) por CCDC-FN, a fim de obter uma confirmação (figura 60).



Figura 60. Análise por CCDC-FN da fração Fr7 isolada da coluna sílica FLASH. Placa eluída em hexano:acetato de etila (95:5). Revelada em solução etanólica de ácido fosfomolibdico 20 %.

A análise por CCDC-FN mostrou que o padrão de FAME e a Fr7 apresentaram Rf semelhantes. Esta fração foi também analisada por RMN ^1H , o espectro mostrou a presença de um singlete muito forte na região, $\delta = 3,65$ ppm (ANEXO 2), correspondente ao hidrogênio da metoxila ($-\text{COOCH}_3$) e um multiplete na região $\delta = 5,32$ ppm, referente a hidrogênios olefínicos ($-\text{CH}=\text{CH}-$).

A partir da análise por CG-DIC (método 2, descrito na seção 3.2.2.2) foi possível identificar a fração Fr7 como uma mistura de ésteres de ácidos graxos. A identificação foi realizada a partir da comparação com tempos de retenção dos padrões. A composição média de ésteres de ácidos graxos da fração Fr7 pode ser verificada na tabela 26.

Tabela 26. Composição em ésteres metílicos de ácidos graxos da fração Fr7.

Cadeia	%Área (coluna apolar)	%Área (coluna polar)	%Área média
C12:0	6,01	5,93	5,97
C14:0	14,97	14,93	14,95
C16:0	27,94	27,77	27,85
C18:0	22,22	22,19	22,21
C18:1 (<i>cis</i> 9)	26,58	27,13	26,85
Σ	97,71	97,95	97,83

É interessante observar que a composição dos ácidos graxos identificados na fração Fr7 difere da composição de ácidos graxos determinada no óleo de uricuri (tabela 11). No óleo de uricuri, os componentes principais foram o ácido láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), enquanto que na fração Fr7 foram o ácido palmítico (C16:0), seguido do oléico (C18:1).

4.5.2.3 Identificação da Fr14

A análise preliminar do espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) mostrou a presença de um singlete intenso em 3,64 ppm, característicos de metoxila ($-\text{OCH}_3$), sinais em 2,88 e 2,63 ppm característico de grupo epóxi (OCH) e deslocamento químico em 2,28 ppm correspondente a hidrogênios ligados a carbono α -carbonílico. No espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) foram observados 29 sinais, onde pode ser destacado o sinal na região de 174,45 ppm correspondente ao sinal de uma carbonila de éster (COOCH_3), o deslocamento em 51,63 ppm referente a uma metoxila e deslocamentos em 59,10 e 57,43 ppm, característicos de carbono epóxi ($-\text{OCH}$).

Após analisar os espectros de RMN ^1H e de ^{13}C , a fração Fr14 foi encaminhada para análise por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas. A figura 61 mostra o cromatograma da Fr14 obtido por CG em coluna apolar com aquecimento isotérmico 220 °C por 30 min.

A análise por CG-EM mostrou que esta fração trata-se de uma mistura de dois componentes. De acordo com a biblioteca WILEY229, os dois picos referem-se ao composto ácido oxiraneoctanóico, 3-octil-, metil éster (C₁₉H₃₆O₃) (ANEXO 3).

Os dados de RMN ¹H e RMN ¹³C e em comparação com a literatura (Du *et al.*, 2004), confirmaram que se trata de uma mistura de isômeros, metil-*cis*-9,10-epoxiesteárico (Figura 62) e metil-*trans*-9,10-epoxiesteárico (Figura 63), onde o sinal em 2,88 ppm refere-se ao hidrogênio na posição *cis*, e o 2,63 ppm o hidrogênio na posição *trans*. Na tabela 27 pode ser observado os dados de RMN ¹H e RMN ¹³C dos dois isômeros.

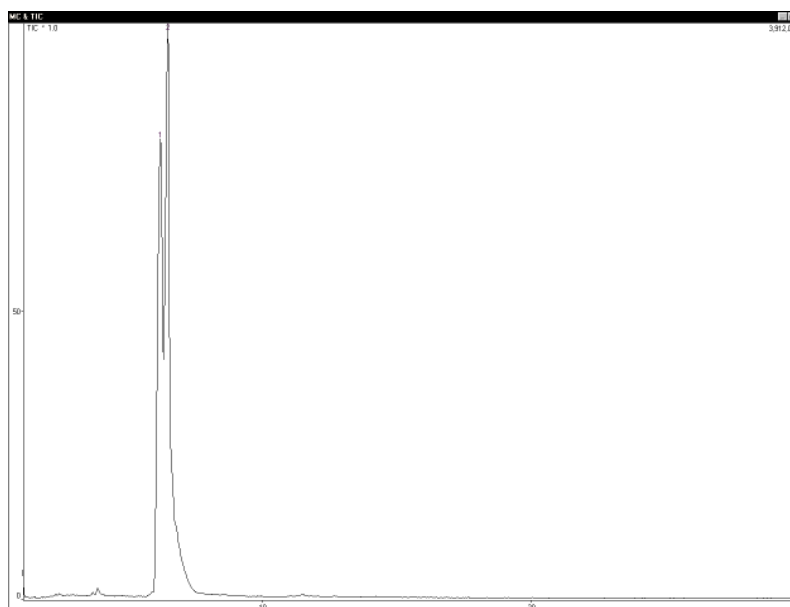


Figura 61. Análise por CG da fração Fr14 isoladas da coluna sílica flash.

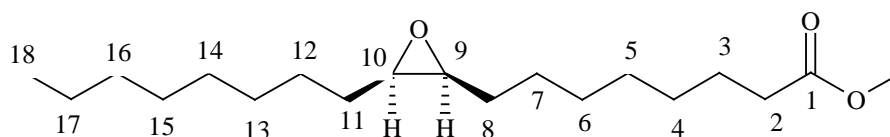


Figura 62. Fração Fr14 (metil-*cis*-9,10-epoxiesteárico).

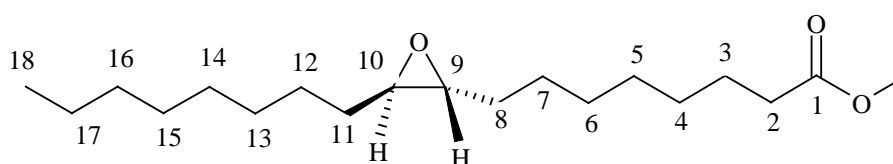


Figura 63. Fração Fr14 (metil-*trans*-9,10-epoxiesteárico).

A atribuição de alguns deslocamentos de carbono e hidrogênio foi realizada e confirmada pela análise de espectros bidimensionais de RMN da Fr14 utilizando as técnicas de COSY, HSQC, HMBC e a comparação com os dados observados com a literatura. Du *et al.*, 2004.

A atribuição dos carbonos na posição 8 e 11 do isômero *cis* foram confirmadas através da correlação do hidrogênio δ 2,88 ppm com os carbonos δ 28,05 e δ 28,01 ppm à longa distância observada espectro de HMBC.

A atribuição do carbono 3 a δ 25,11 ppm foi baseada na correlação observada no espectro de HSQC com o hidrogênio δ 1,60 ppm e na correlação deste hidrogênio no espectro de COSY com hidrogênio na posição 2 (α -carbonílico) em 2,28 ppm. Observa-se ainda uma correlação no espectro de HMBC do hidrogênio 2,28 com o carbono 25,11 ppm.

Considerando que os espectros obtidos foram de uma mistura contendo apenas o par de isômeros *cis* e *trans*, as integrações dos hidrogênios foram utilizadas para determinar a concentração relativa entre os dois isômeros. Observou-se que a relação entre os hidrogênios *cis* (δ 2,88 ppm) e *trans* (δ 2,63 ppm) foi de 1,33.

Não é possível afirmar que a mistura de epóxidos é natural ou se trata de um artefato obtido por degradação oxidativa do ácido oléico. Pela quantidade isolada, essa mistura de epóxidos seria um componente minoritário no óleo de uricuri.

Tabela 27. Dados de RMN da fração Fr14 em comparação com dados da literatura.

Metil- <i>cis</i> -9,10-epoxiesteárico				Metil- <i>trans</i> -9,10-epoxiesteárico			
Posição	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) observado	$\delta^1\text{H}$ (ppm) observado	$\delta^1\text{H}$ (ppm) literatura	Posição	$\delta^{13}\text{C}$ observado	$\delta^1\text{H}$ (ppm) observado	$\delta^1\text{H}$ (ppm) literatura
1	174,45			1	174,45		
2	34,27	2,28 (t; 7,5 Hz)	2,29 (2H; t; 7,6 Hz)	2	34,27	2,28 (t; 7,5 Hz)	2,32 (2H; t; 7,6 Hz)
3	25,11	1,60 (m)	1,60 (2H; t; 7,2 Hz)	3	25,11	1,60 (m)	1,60 (2H; t; 7,2 Hz)
4	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		4	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
5	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	1,45-1,20 (20H; m)	5	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	1,45-1,20 (20H; m)
6	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		6	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
7	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		7	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
8	28,05	1,48 (m)	1,47 (4H; m)	8	32,35	1,48 (m)	1,47 (4H; m)
9	57,43†	2,88 (m)	2,88 (1H; m)	9	59,11†	2,63 (t, 4,7Hz)	2,63 (1H; m)
10	57,38†	2,88 (m)	2,88 (1H; m)	10	59,05†	2,63 (t, 4,7Hz)	2,63 (1H; m)
11	28,01	1,48 (m)	1,47 (4H; m)	11	32,31	1,48 (m)	1,47 (4H; m)
12	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		12	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
13	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	1,45-1,20 (20H; m)	13	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	1,45-1,20 (20H; m)
14	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		14	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
15	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		15	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
16	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		16	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
17	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*		17	29,76-29,24*	1,20-1,38 (m)*	
18	14,29	0,86 (t; 7 Hz)	0,86 (3H; t; 6,8 Hz)	18	14,29	0,86 (t; 7 Hz)	0,86 (3H; t; 6,8 Hz)
OMe	51,63	3,64 (s)	3,65 (3H; s)	OMe	51,63	3,64 (s)	3,65 (3H; s)

* não é possível distinguir

† - sinais podem estar trocados

Literatura: Du *et al.*, 2004.

5. CONCLUSÃO

O uricuri, *Scheelea phalerata* Mart. Ex Spreng, é uma palmeira oleaginosa da região amazônica, que por apresentar grande potencial de óleo da amêndoa e não possuir valor agregado pode ser empregado como matéria-prima na produção de biodiesel, principalmente na geração de energia elétrica em comunidades isoladas na Amazônia.

O óleo de uricuri foi extraído na Comunidade do Roque, localizada na Reserva Extrativista do Juruá, próxima à cidade de Caraoari (AM) e recebidos no laboratório em dois lotes. A caracterização físico-química do óleo foi realizada para avaliação de seu estado de conservação. O primeiro lote apresentou um melhor estado de conservação, quando comparado ao segundo, devido ao menor índice de acidez e peróxidos. O estudo da composição da cadeia graxa do óleo por cromatografia gasosa de alta resolução mostrou que o óleo é composto basicamente por ácidos graxos saturados e de cadeia curta, como 40% do ácido láurico (C 12:0) e 18% do ácido mirístico (C 14:0) em sua composição.

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foi utilizada para analisar a qualidade do biodiesel em termos de ésteres de ácidos graxos. Foram desenvolvidos dois métodos em modo normal e um em modo reverso. A análise dos padrões de FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos) em modo normal mostrou que os FAME saturados e FAME C18:1 coeluem e que os fatores de resposta dos padrões de FAME foram todos diferentes, tanto na série insaturada como na saturada, onde os valores de fator de resposta variam com o aumento da cadeia e com o grau de insaturação. Assim, o método de análise em modo normal desenvolvido não pode ser empregado na análise de conversão de ésteres.

Verificou-se também a análise em modo reverso para quantificar os componentes presentes no biodiesel em termos de ésteres de ácidos graxos. A análise dos padrões mostrou boa separação, onde a ordem de eluição foi C12:0, C18:2, C14:0, C18:1, C16:0, C18:0; C20:0 e C22:0. Assim as amostras de biodieseis foram injetadas no método desenvolvido em modo reverso e foi possível quantificar a conversão em ésteres. O método CLAE-UV-DAD em modo reverso desenvolvido no presente trabalho apresentou melhor resolução e rapidez de análise do que os métodos já relatados na literatura, pois foi possível quantificar o teor de ésteres de ácidos graxos de cadeia curta e separar os picos de FAME C18:1 e FAME C16:0, que em outros trabalhos não mostram separação destes picos e na maioria os métodos são aplicados apenas para análise de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa e insaturados.

A transesterificação pela catálise básica, atualmente a via mais utilizada nos processos industriais de produção de biodiesel no Brasil e no mundo, foi aplicada apenas para o lote 1 devido seu baixo índice de acidez ($1,33 \text{ mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$). Foram testados três diferentes catalisadores (NaOH, metilato de sódio e FASCAT 4350), pela via metílica na proporção 1:6 (óleo:álcool). O melhor resultado observado foi utilizando 1% de NaOH como catalisador a $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas (88,4%). Os resultados de teor de ésteres obtidos por CLAE confirmaram a melhor conversão com o NaOH como catalisador (teor de éster 80,58%).

O lote 2 por apresentar elevado índice de acidez ($8,72 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$), foi empregado na transesterificação por catálise ácida. O etanol foi mais reativo que o metanol, onde a melhor condição otimizada foi a $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$, catalisador HCl 1 M e tempo de reação de 8 h, obtendo um rendimento de 75,7% e uma pureza de 83,55%

(teor de éster). As condições reacionais ainda devem ser otimizadas, para redução do custo e principalmente para obter um biodiesel de boa qualidade.

A composição do material insaponificável do óleo de uricuri foi avaliada. O fracionamento fitoquímico realizado em coluna de sílica flash, permitiu o isolamento de três frações que foram identificadas por Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear. A primeira fração Fr4 foi identificada como uma mistura de hidrocarbonetos, a Fr7 como uma mistura de ésteres de ácidos graxos e a Fr14 como uma mistura de isômeros metil-*cis*-9,10-epoxiesteárico e metil-*trans*-9,10-epoxiesteárico.

A utilização do biodiesel do óleo de uricuri apresenta-se como uma alternativa apropriada para uso em motores geradores de energia elétrica nas localidades de difícil acesso da região amazônica, uma vez que os frutos de uricuri ocorrem em adensamentos e que podem ser facilmente encontrados na região, possibilitando o uso desse recurso sem promover a destruição da floresta.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, J. S. Bio (sócio) diversidade: o empreendedorismo ambiental na Amazônia. Rio de Janeiro: Garamond. 137p. 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em território nacional. Revoga a resolução nº 42 de 24 de novembro de 2004. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 10/04/2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento técnico para fixação de identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer os ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: http://anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em: 10/05/2010.

AMARAL, J. S.; CUNHA, S. C.; ALVES, M. R.; PEREIRA, J. A.; SEABRA, R. M.; OLIVEIRA, B. P. P. Triacylglycerol Composition of Walnut (*Juglans regia* L.) Cultivars: Characterization by HPLC-ELSD and Chemometrics. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 52, p. 7964-7969, 2004.

AMERICAN NATIONAL STANDARD-Method D6751-02: Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. In: *Annual Book of ASTM Standards*, 2002.

BATLIWALA, S. Energy as an Obstacle to Improved Living Standards. In: Goldemberg, José and Johansson, T.B. (Ed.) - Energy As An Instrument for Socio-Economic Development. United Nations Development Programme, New York, NY, 1995.

Disponível em http://www.undp.org/energy/publications/1995/1995a_ch02.htm.
Acessado em: 3 de abril de 2008.

BARBOSA, B. S., KOOLEN, H. H. F., BARRETO, A. C., SILVA, J. D., FIGLIUOLO, R., NUNOMURA, S. M. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. Acta Amazônica. v. 39. n. 2. p. 371-376. 2009.

BARBOSA R. J. Sertum palmarum Brasiliensium, Imp. Typ. Veuve Monnom, 1903.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional de Universalização do Acesso e Uso da Energia Elétrica. Manual de Operacionalização. p.30. 2003.

BRASIL . Lei nº11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 jan. 2005, Seção 1, p. 8.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. São Paulo, Livraria Varela, 2001. p.143.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union . Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.12. p. 542-552. 2008.

BRONDZ, I. Development of fatty acid analysis by high-performance liquid chromatography, gas chromatography, and related techniques. Analytica Chimica Acta. v. 465. p. 1–37. 2002.

BROCKERHOFF, H. Stereospecific analysis of triglycerides. Lipids, Champaign. v. 6 , n.12. p. 942-956. 1971.

BRUYN, S. de; DRUNEN, M. Van. Sustainability and indicators in Amazonia, conceptual framework for use in Amazonia. Institute for Environmental Studies-Vrije Universiteit, Amsterdam, p. 55, 1999.

CLAY, J. W.; SAMPAIO, P. T. B.; CLEMENT, C. R. Biodiversidade Amazônia: exemplos e estratégias de utilização. 1º edição. Manaus: Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico. Inpa. p.409. 2000.

CHAVES, J. M., PECHNIK, E. Tucumã. Revista de Química Industrial. R. Janeiro, v. 16, p. 1-20, 1947.

CHRISTIE, W. W. 2008. The Lipid Library.

Disponível em: <http://www.lipidlibrary.co.uk/index.html>. Acesso: 10/02/2009.

CORREIA, J. C.; FIGLIUOLO, R.; NUNOMURA, S. M.; SILVA, L. P.; MENDES, N.B.; COSTA, M. S. T.; BARRETO, A. C.; CUNHA, T. M. F.; KOOLEN, H. H. F. 2006, Brasília. Livro de resumos. 1º Congresso da rede brasileira de Biodiesel. Produção sustentável de biodiesel a partir de oleaginosas amazônicas em comunidades isoladas. p. 285-289.

CORREIA, J. C. Atendimento energético a pequenas comunidades isoladas: barreiras e possibilidades. Tecnologia e Ciência na Amazônia. n. 3, p. 30-35. 2005.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICAS ENERGÉTICA. Estabelece em três por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, nos termos do art. 2º da Lei 11097, de 13 de janeiro de 2005. Resolução nº 2, de 13 de março de 2008. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2008/Resolucao02.pdf. Acessado em 9 de abril de 2009.

COSTA, P. R. Neto; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537. 2000.

CURI, R.; POMPÉIA, C. MIYASAKA, C. K. PROCOPIO, J. Entendendo a gordura, ácidos graxos. São Paulo, editora Manole. 2002.

COLEMAN, M. H. Fur ther studies on the pancreatic hydrolysis of some natural fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 38, n. 12, p. 685-688. 1961.

CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, 2003. p. 207.

DEMIRBAS, A. Chemical and fuel properties of seventeen vegetable oils, *Energy Sources*, 25. p. 721-728, 2003.

DI NICOLA, G.; PACETTI, M.; POLONARA, F.; SANTORI, G.; STRYJEK, R. Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. v. 1190. p. 120-126. 2008.

DU, G.; TEKIN, A.; HAMMOND, E. G.; WOO, L. K. Catalytic Epoxidation of Methyl Linoleate. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 81, no. 4. p. 477-480. 2004.

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

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. *Scientia agricola (Piracicaba, Braz.)*. v. 62 n. 3. 2005.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. *Applied Catalysis A*. v. 317. p. 58-61. 2007.

FOGLIA, T.A.; JONES, K.C.; NUÑES, A.; PHILLIPS, J.G.; MITTELBAACH, M. Comparison of chromatographic methods for the determination of bound glycerol in biodiesel. *Chromatographia*. v.60. p. 305-311. 2004.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J. Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por Cromatografia em camada delgada e Densidade. *Química Nova*, v. 30. n. 8. p. 2016-2019. 2007.

FUKUDA, H.; KONGO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 92. n° 5. p. 405-416, 2001.

GRABOSKI, M. S., MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, v.64, p. 125-164, 1998.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 72, p.1239. 1995.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J., YEE, W. C., FOGLIA, T. A., A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 671-678, 2006.

HEIZIR, F. C.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

HORWITZ, W. 2000. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. v. 2, 17 Ed. Gaithersburg, MD, USA.

HOLCAPEK, M. P.; JANDERA, P.; FISHER, J. Analysis of Acylglycerols and Methyl Esters of Fatty Acids in Vegetable Oils and biodiesel. *Analytical Chemistry*. v.31, n. 1, p. 53-56, 2001.

HOLCAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER, J.; PROKE, I. B. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods. *Journal of Chromatography*. v. 858, p. 13-31, 1999.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. Journal of American Chemistry Society, v. 83, n. 10. p. 823-833. 2006.

KNOTHE, G. Structure indices in FA chemistry. How relevant os the iodine value? Journal of the American Oil Chemists Society, p. 79, 847-854. 2002.

LIMA, J.R.O., SILVA, R.B., SILVA, C.C.M., SANTOS, L.S.S., SANTOS, J.R., MOURA, E.M., MOURA, C.V.R. Biodiesel de babaçu (*orbignya* sp.) obtido por via etanólica. Química Nova. v. 30, n. 3, p. 600-603. 2007.

LIMA, T. Florescimento e frutificação em duas palmeiras oleaginosas do gênero *Attalea* no estado do Acre e Rondônia, Brasil: uma fonte potencial de óleo para biodiesel. Revista Brasileira de Agroecologia, v.2, n. 2, p. 1310-1313. 2007.

LIMA, P. C. R. O Biodiesel e a inclusão social: Câmara dos Deputados. Brasília, DF. 2004.

LÌSA, M.; HOLCAPEK, M. Triacylglycerols profiling in plant oils important in food industry, dietetics and cosmetics using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. Journal of Chromatography A, p. 115–130, 2008.

LORENZI, H., Souza, H.M., CERQUEIRA; L.S.C.; COSTA, J.T.M.; FERREIRA, E. Palmeiras Brasileiras e exóticas cultivadas. Instituto Plantarum, Nova Odessa, SP, p. 416, 2004.

LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

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

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

METCALFE, L. D.; SHMITZ, A. A.; PELKA, J. R.; 1966. Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 38, p. 514-515, 1966.

MIRANDA, I.P. A; RABELO, A; BUENO, C.R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S. Frutos de Palmeiras da Amazônia. MCT INPA. Manaus, AM, Br. p. 7 - 8. 2001.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E COMÉRCIO. Secretaria de tecnologia Indústria, Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais, 1985, 364p.

MORETTO, E.; FETT, R.; Óleos e gorduras vegetais (Processamento de análises). UFSC, Florianópolis, SC, Br. p. 177, 1989.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648. 2009.

NWAFOR, O. M. I. Emission characteristics of diesel engine running on vegetable oil with elevated fuel inlet temperature. *Biomass and Bioenergy*. v. 27, p. 507- 511. 2004.

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

PATTERSON, T.; DINSDALE, R.; ESTEVES, S. Review of Energy Balances and Emissions Associated with Biomass-Based Transport Fuels Relevant to the United Kingdom Context. *Energy & Fuels*, v. xxx, n. xx, XXXX. 2008.

PIOCH, D.; VAITILINGOM, G. Palm oil and derivatives: fuels or potential fuels? *OCL*, v. 12, n. 2, p.161-169. 2005.

PAHL, G. Biodiesel: Growing anew energy Economy. Chelsea Green Publishing Company. 2nd ed. v. 367. 2008.

PETROBRÁS, poluição gerada pelos motores a ciclo diesel. Disponível em: <http://www.petrobras.gov.br>. Acesso em: 21 de março de 2008.

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

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S.G.; KORN, M.A.; COSTA, P. R. N.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria: Uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 793-808. 2009.

QUADRELLI, R., PETERSON, S. The energy–climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy Policy*. v.35 . p. 5938–5952. 2007.

RAMOS, L. P.; In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR, 17 a 20 de maio, 1999; p. 233.

RIGHELATO, R.; SPRACKLEN, D. V. Carbon Mitigation by Biofuels or by Saving and Restoring Forests? *Science*. v. 317. p. 902. 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. *Química de Alimentos*, p.194. 2004.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380. 2007.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. Revista Analytica . n. 27. p. 60-67. 2007.

ROCHA, B. R. P.; SILVA, I. M. O. Energia para o Desenvolvimento Sustentável da Amazônia. In: Mello, A. F. (org.). O Futuro da Amazônia. Editora Universitária-UFPA; Belém, Pará. p. 87-100. 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A guide to Carotenoid Analysis in Foods. p. 42. 2001.

RUNGE, C.F.; SENAUER, B. How biofuels could starve the poor. Foreign Affairs. 86(3).p. 41–54. 2007

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable Oils: a Review. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 9, n.1, p. 199-210, 1998.

SIMAS, F. F., GORIN, P. A. J., GUERRINI, M., NAGGI, A., SASSAKI, G. L., DELGOBO, C. L., IACOMINI, M. Structure of a heteroxylan of gum exudate of the palm *Scheelea phalerata* (uricuri). Phytochemistry, v.65, p. 2347-2355, 2004.

SZYBIST, J. P.; SONG, J.; ALAM, M.; BOEHMAN, A. L. Biodiesel combustion, emissions and emission control. Fuel Processing Technology, v. 88, p. 679–691. 2007.

SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; CÉSAR, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal. In: CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (coord.): Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Piracicaba: ESALQ. p. 193 – 225. 2006.

SÚAREZ, C. E. Energy as an Instrumento for Socio-Economic Development. In: Goldemberg, José and Johansson. Energy As An Instrument for Socio-Economic Development. United Nations Development Programme, New York, NY, 1995.

SCHARLEMANN, J.P.W.; LAURANCE, W.F. How green are biofuels? Science, v. 319, n. 5859, p. 43-44. 2008.

TEIXEIRA, D. F. Estudo químico e avaliação biológica de *Attalea excelsa* Mart. ex Spreng.(urucuri) e *Pterodon emarginatus* Vog. (sucupira branca) em *Aedes aegypti*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Farmácia, Universidade do Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. V. Lipídeos - Aspectos Funcionais e Novas Tendências, Campinas: ITAL, pp. 9-14, 58-61, 64-65. 2002.

VAN GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, p. 110, 2004.

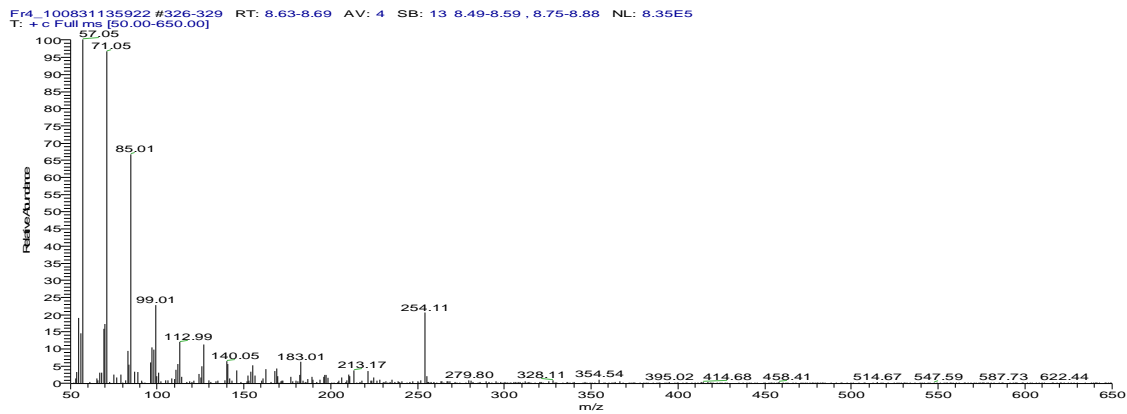
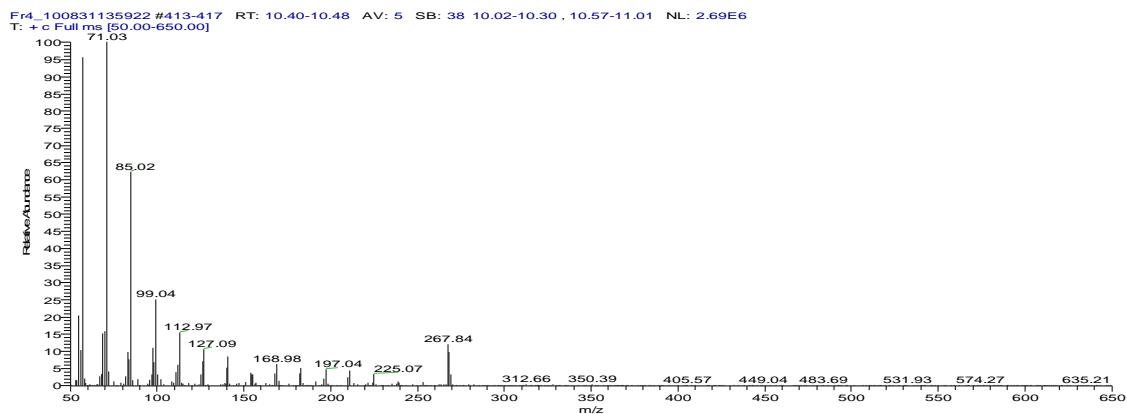
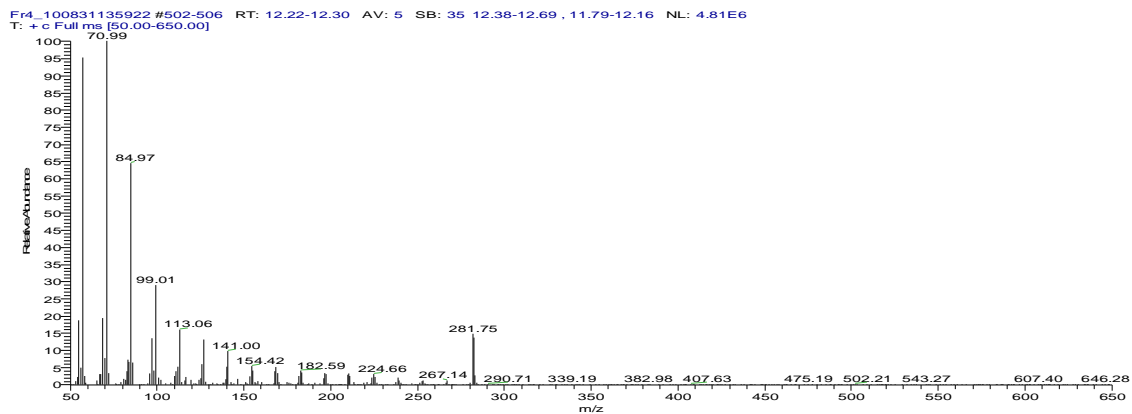
VANDER W. R. J. Triglyceride structure. *Advances in Lipid Research*, New York, v.2, p. 1 -66. 1964.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integration biodiesel production: A comparison of different homogenous catalyst. *Bioresource Technol.* v. 92, p. 297-305, 2004.

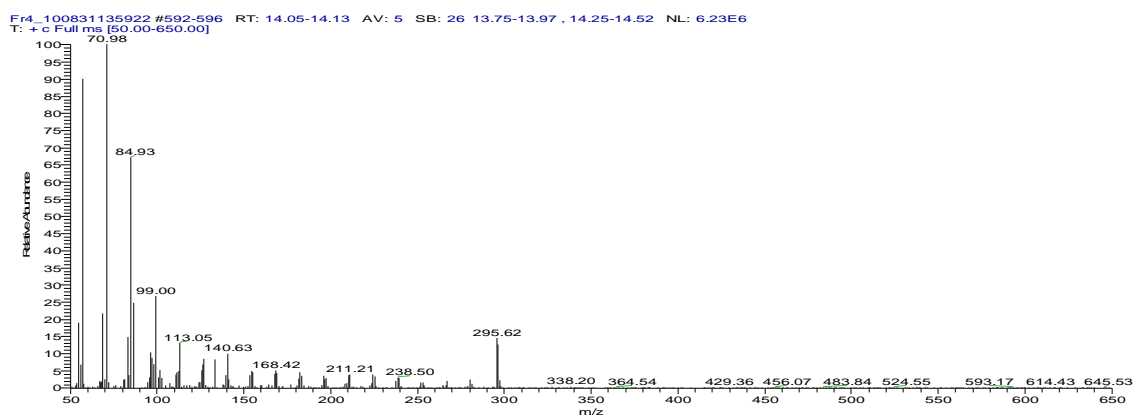
WANG, W. G. ; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel and Biodiesel Blend without Engine Modification. *Environmental Science& Technology*, v. 34, p. 933-939, 2000.

ANEXO 1

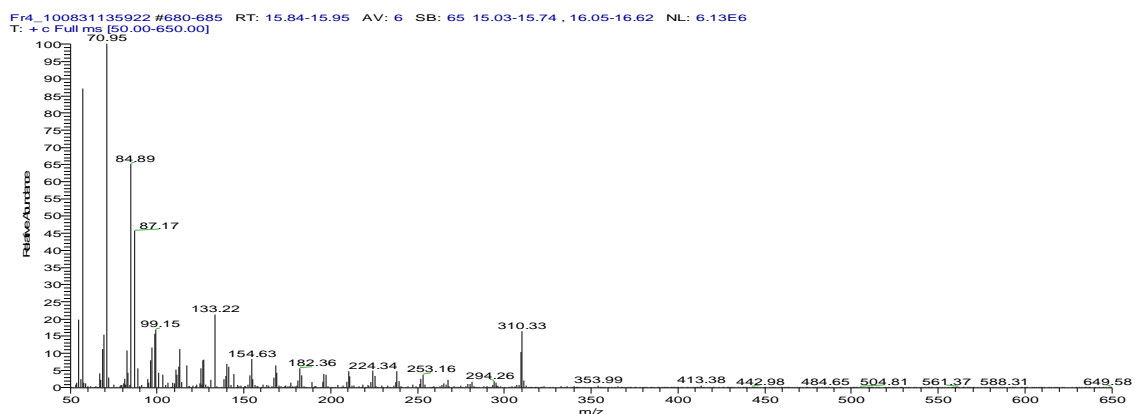
Análise por CG-MS da fração Fr4

Espectro de massas pico 1 – Octadecano (C₁₈H₃₈)Espectro de massas pico 2 – nonadecano (C₁₉H₄₀)Espectro de massas pico 3 – eicosano (C₂₀H₄₂)

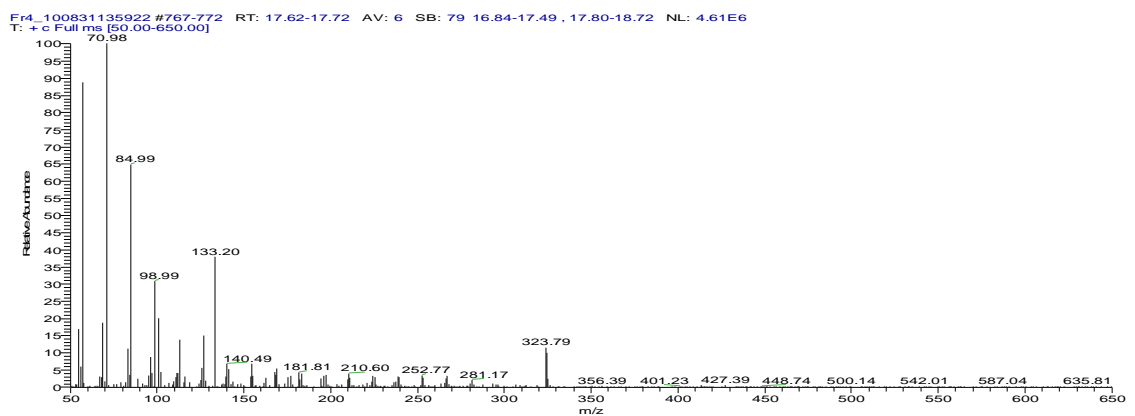
Espectro de massas pico 4 – heneicosano (C₂₁H₄₄)



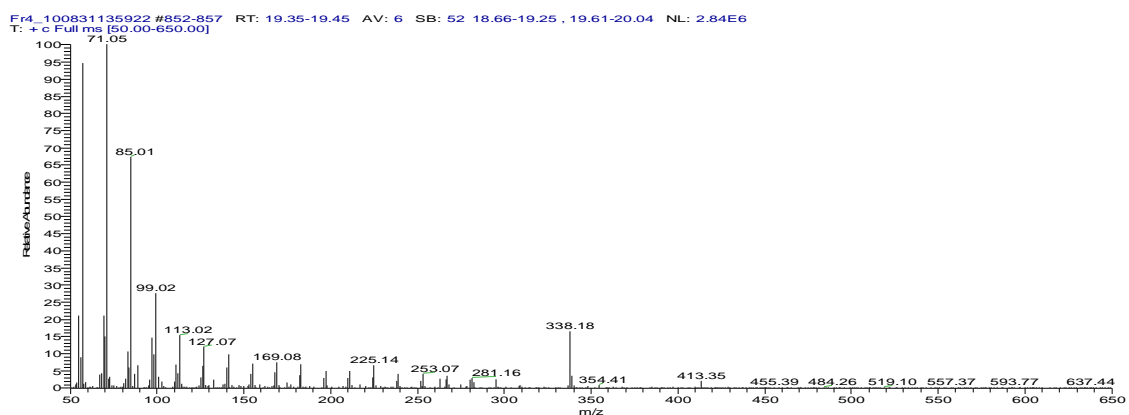
Espectro de massas pico 5 – docosano C₂₂H₄₆)



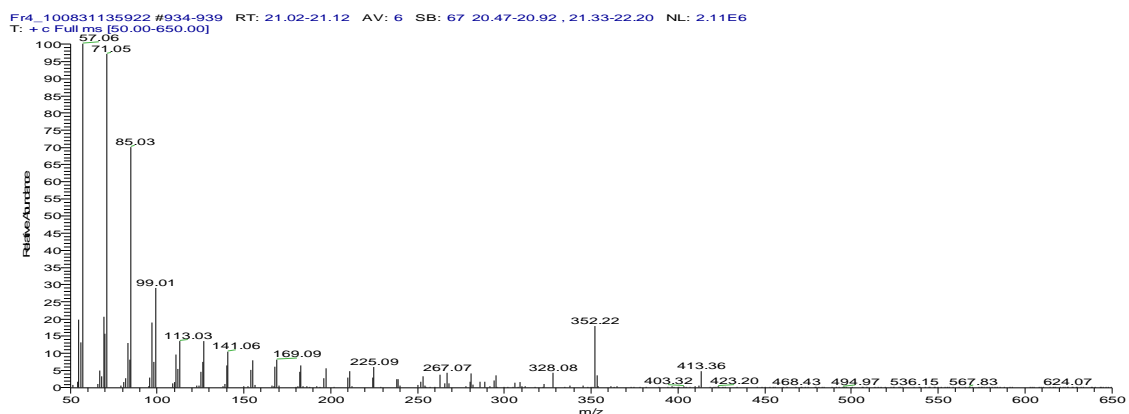
Espectro de massas pico 6 – tricosano (C₂₃H₄₈)



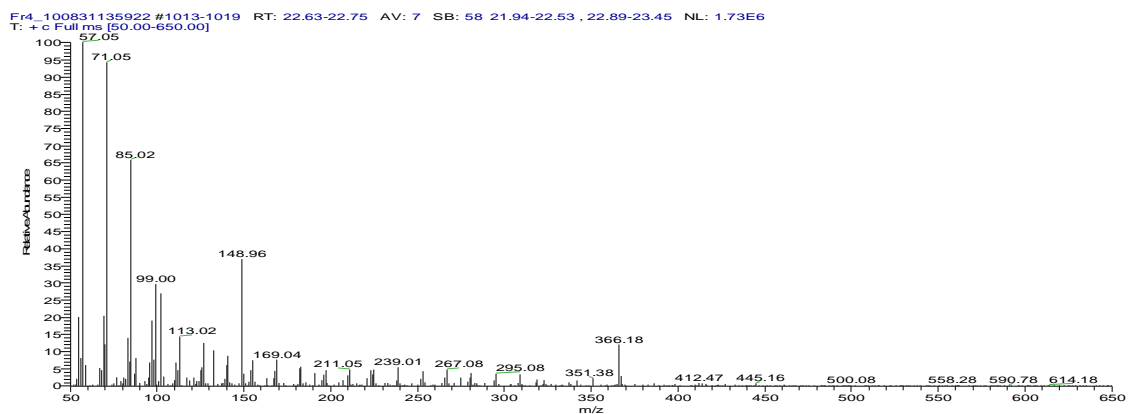
Espectro de massas pico 7 – tetracosano (C₂₄H₅₀)



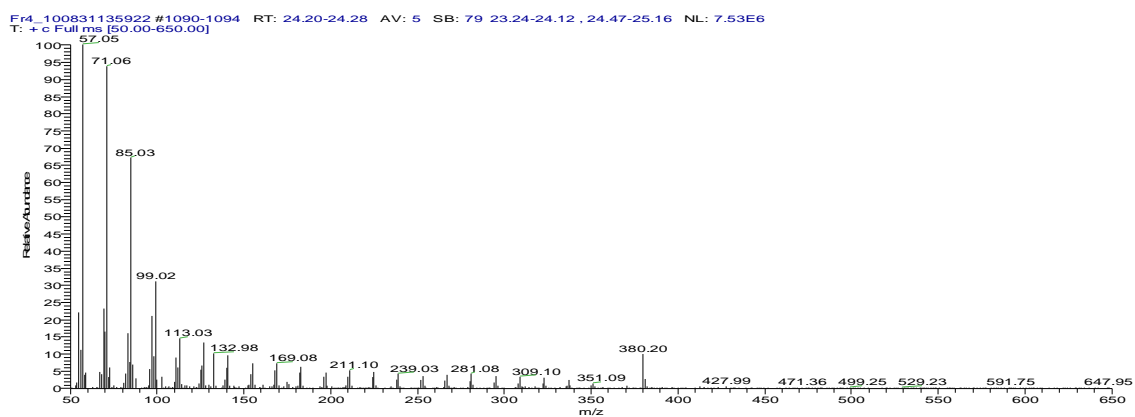
Espectro de massas pico 8 – pentacosano (C₂₅H₅₂)



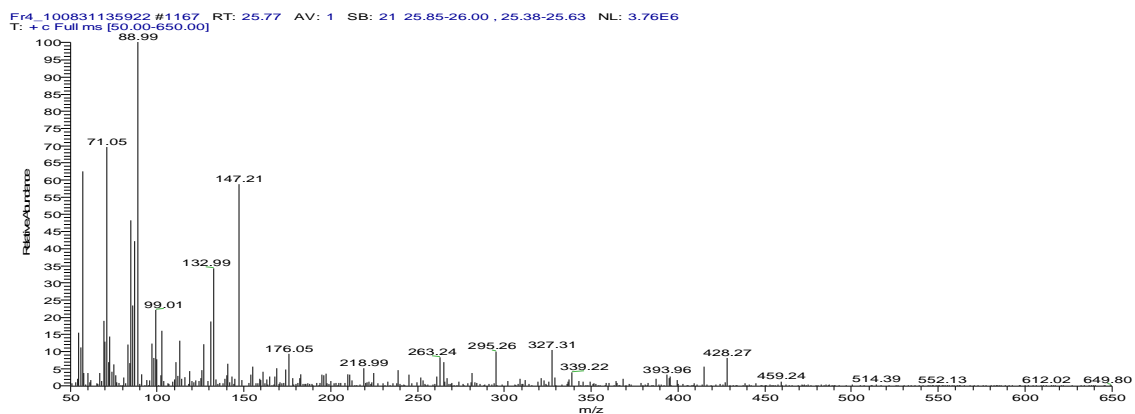
Espectro de massas pico 9 – hexacosano (C₂₆H₅₄)



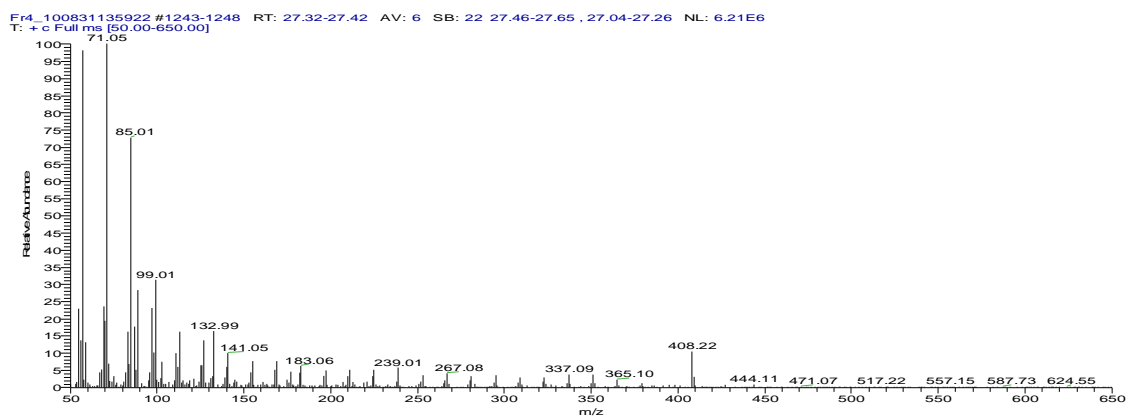
Espectro de massas pico 10 – heptacosano (C₂₇H₅₆)



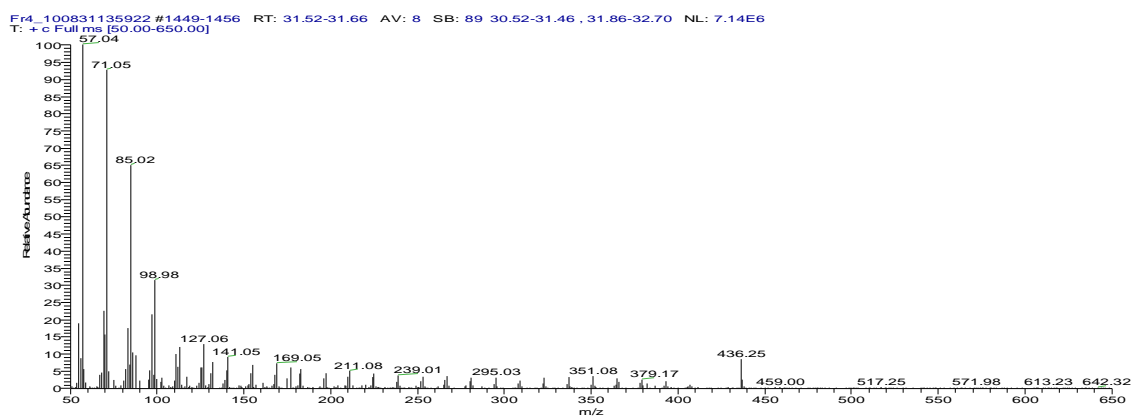
Espectro de massas pico 11 – octacosano (C₂₈H₅₈)



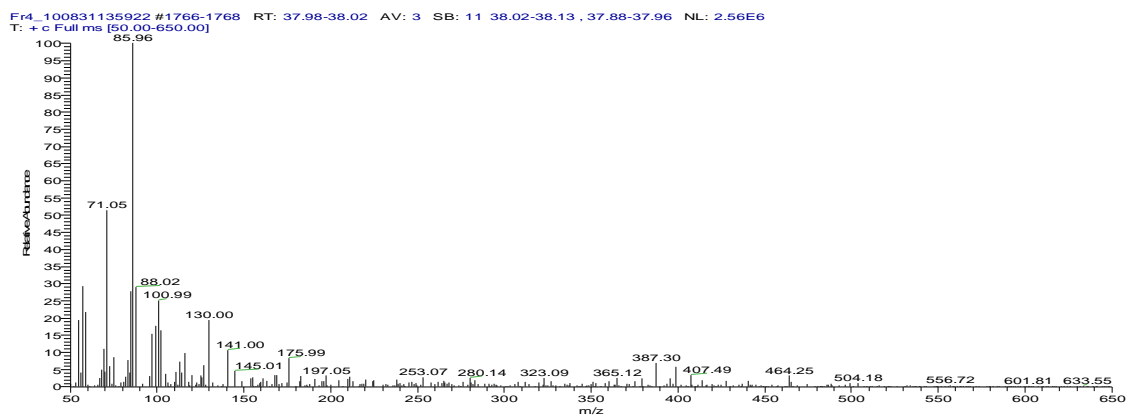
Espectro de massas pico 12 – nonacosano (C₂₉H₆₀)



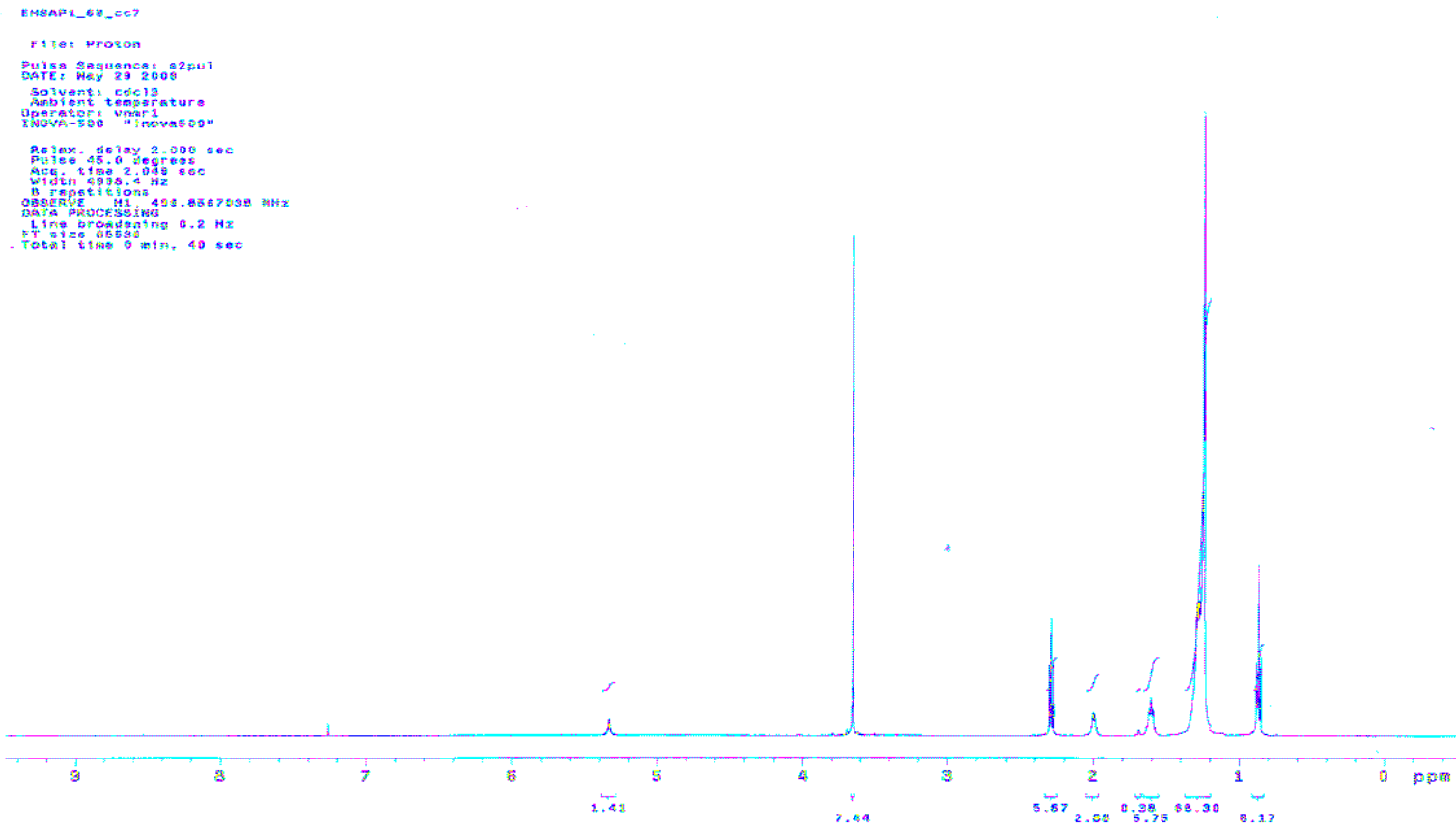
Espectro de massas pico 13 – hatriacontano (C₃₁H₆₄)



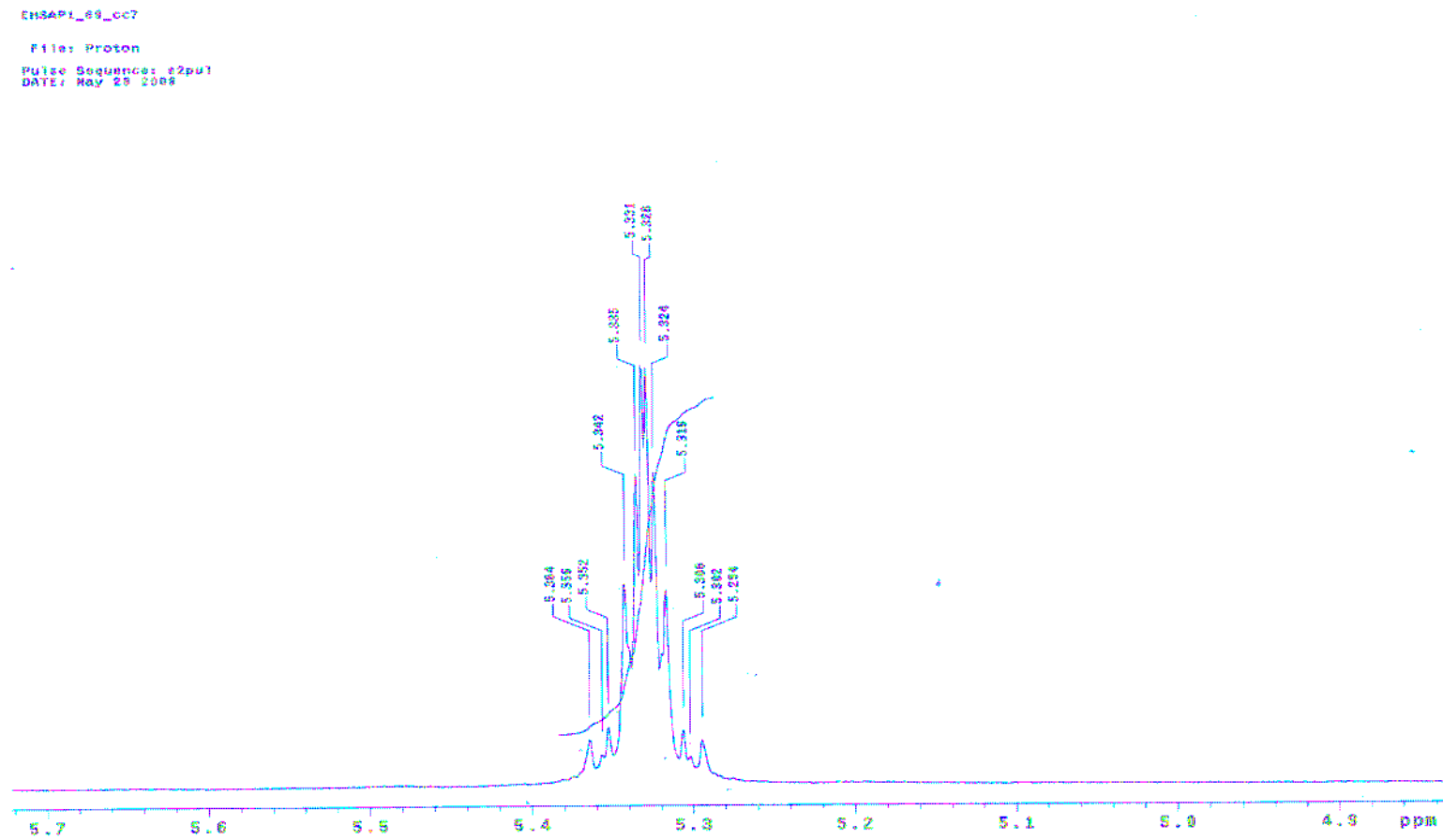
Espectro de massas pico 14 – tritriacontano (C₃₃H₆₈)



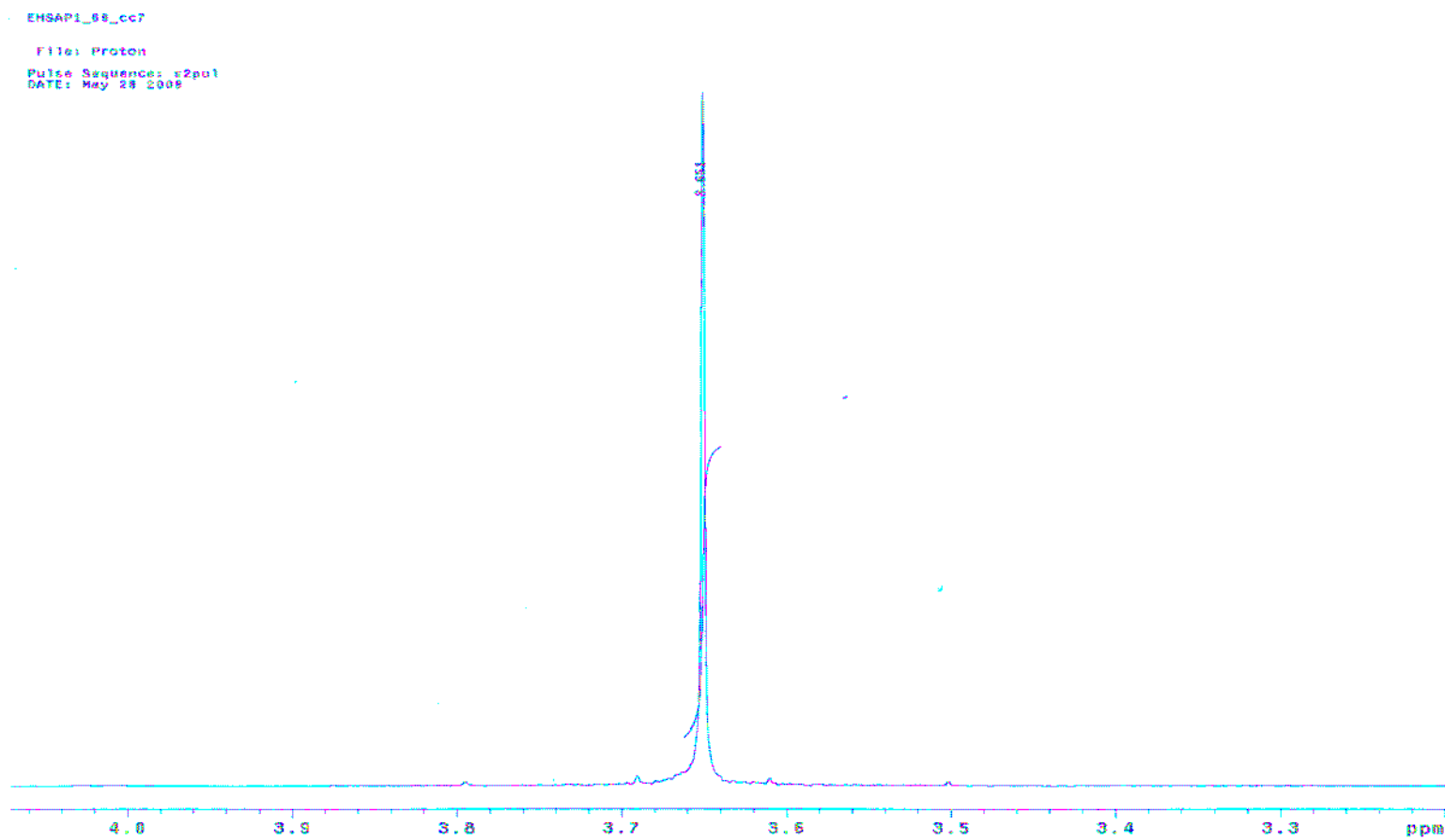
ANEXO 2

Análise por RMN ^1H da fração Fr7Espectro completo de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr7

Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr7. δ : 5,2 a 5,6 ppm



Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr7. δ : 3,5 a 3,8 ppm

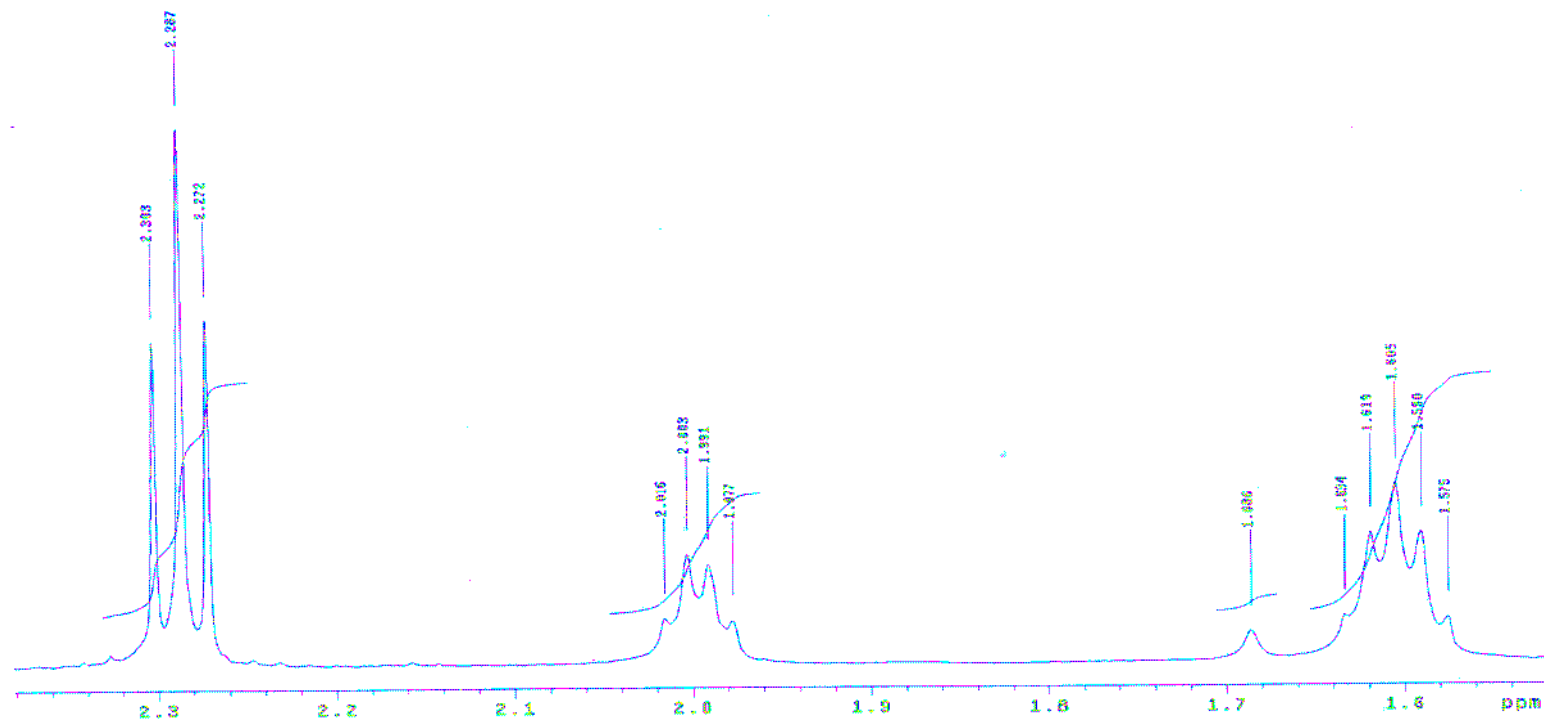


Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr7. δ : 1,68 a 2,38 ppm

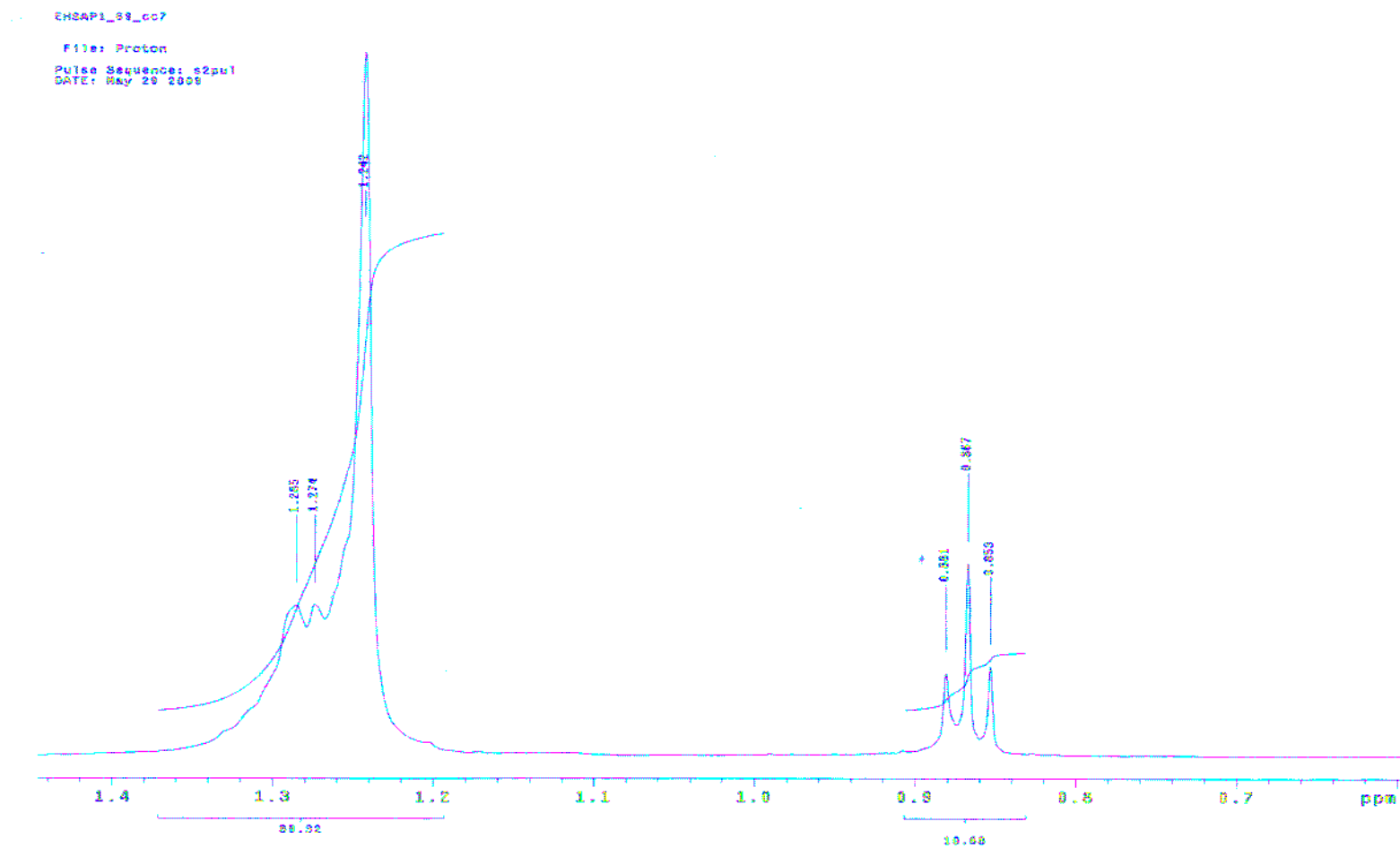
EHSAP1_68_cc7

File: Proton

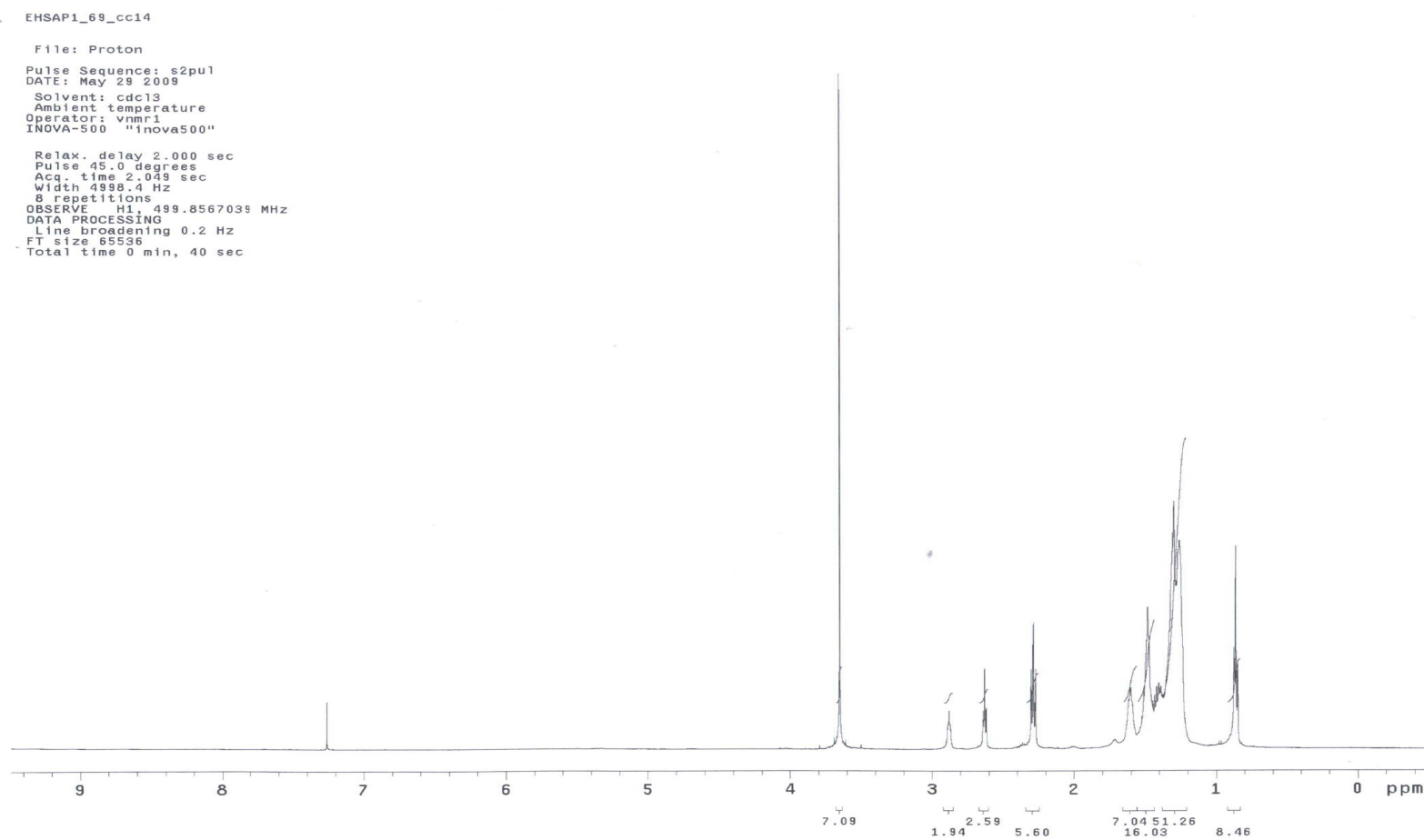
Pulse Sequence: zgpg30
DATE: May 28 2009



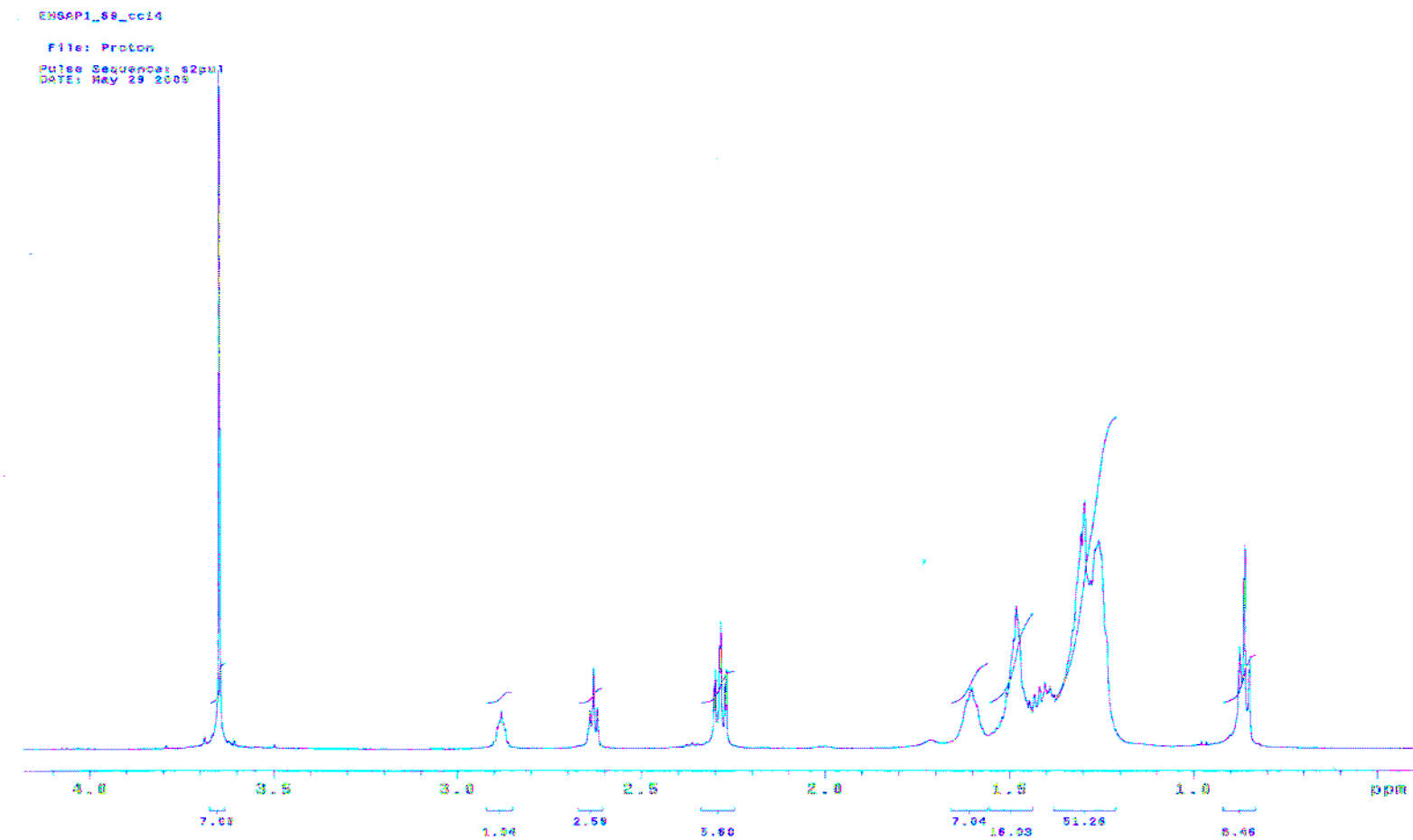
Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr7. δ : 0,7 a 1,4 ppm



ANEXO 3

Análise por RMN ^1H , RMN ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC e CG-MS da fração Fr14Espectro completo de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr14

Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr14. δ : 0,6 a 4,0 ppm

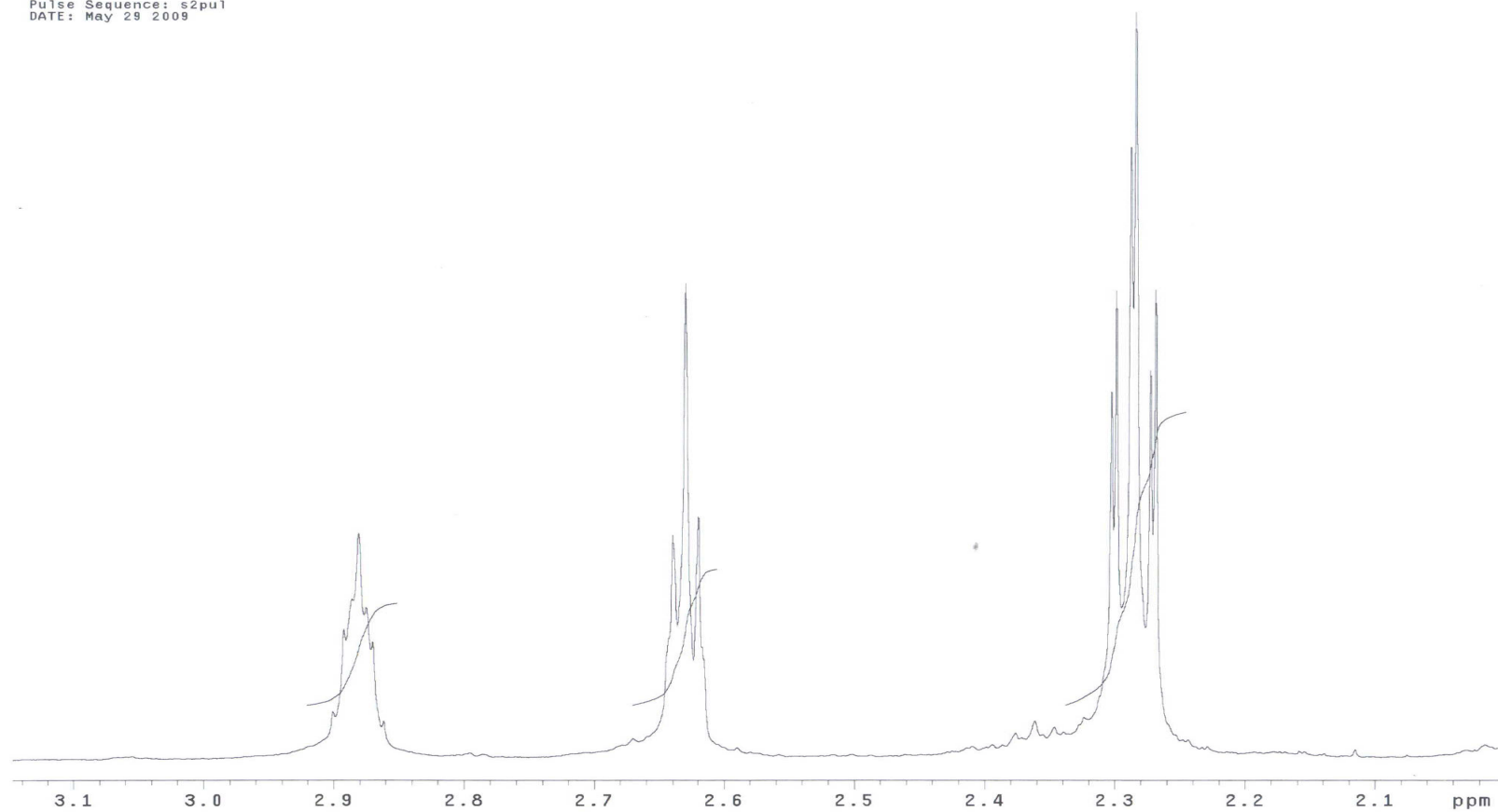


Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr7. δ :2,1 a 3,0 ppm

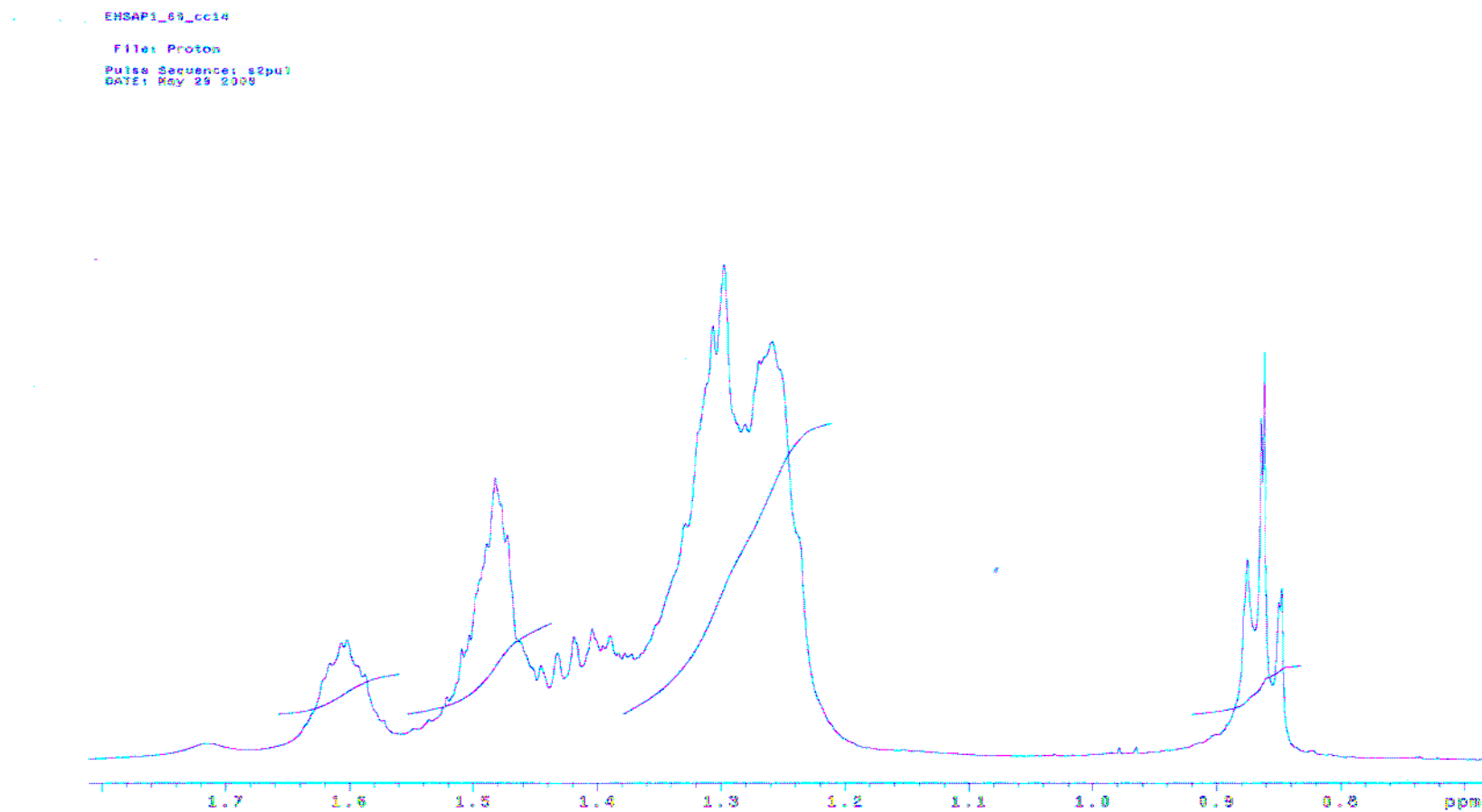
EHSAP1_69_cc14

File: Proton

Pulse Sequence: s2pu1
DATE: May 29 2009



Ampliação do espectro de RMN ^1H (500 MHz CDCl_3) da fração Fr14. δ : 0,5 a 1,7 ppm

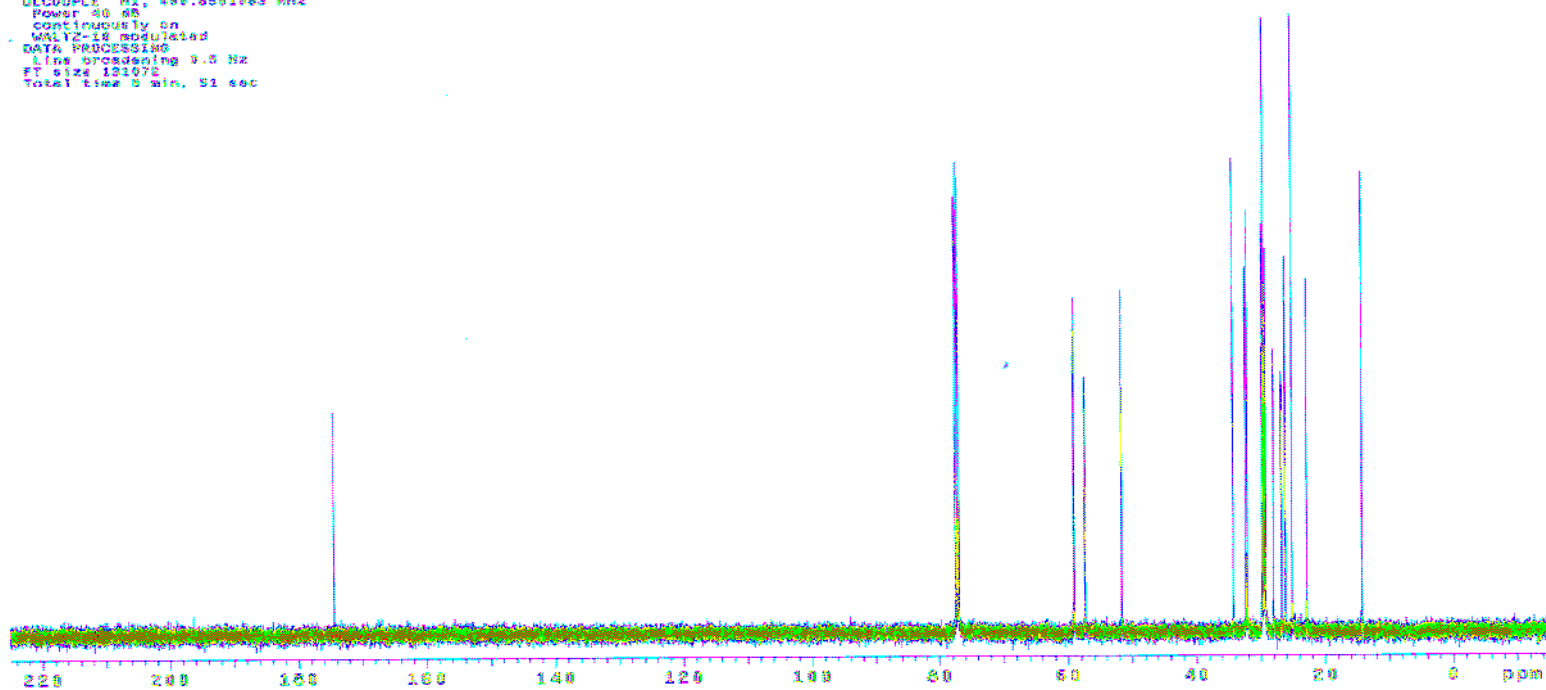


Espectro completo de RMN ^{13}C (125 MHz CDCl_3) da fração Fr14

EHSAP1_09_cc14

File: Carbon
Pulse Sequence: s2pul
DATE: Jul 9 2009
Solvent: cdcl3
Temp: 20.0 C / 301.1 K
Operator: vmmr1
INOVA-500 "inova500"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.300 sec
Width 23185.9 Hz
128 repetitions
OBSERVE: C13, 125.8990388 MHz
DECOUPLE: H1, 400.5501983 MHz
Power 40 dB
CONTINUOUSLY ON
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 0.5 Hz
FT size 131072
Total time 0 min, 51 sec



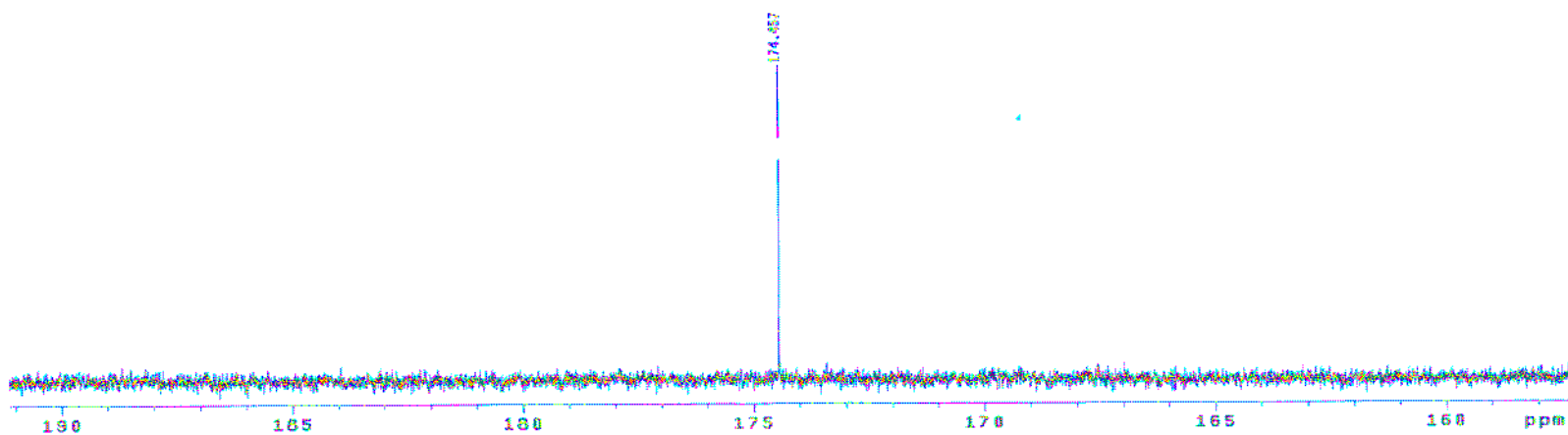
Ampliação do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz CDCl_3) da fração Fr14. δ : 170 a 180 ppm

EHSAP1_09_cc14

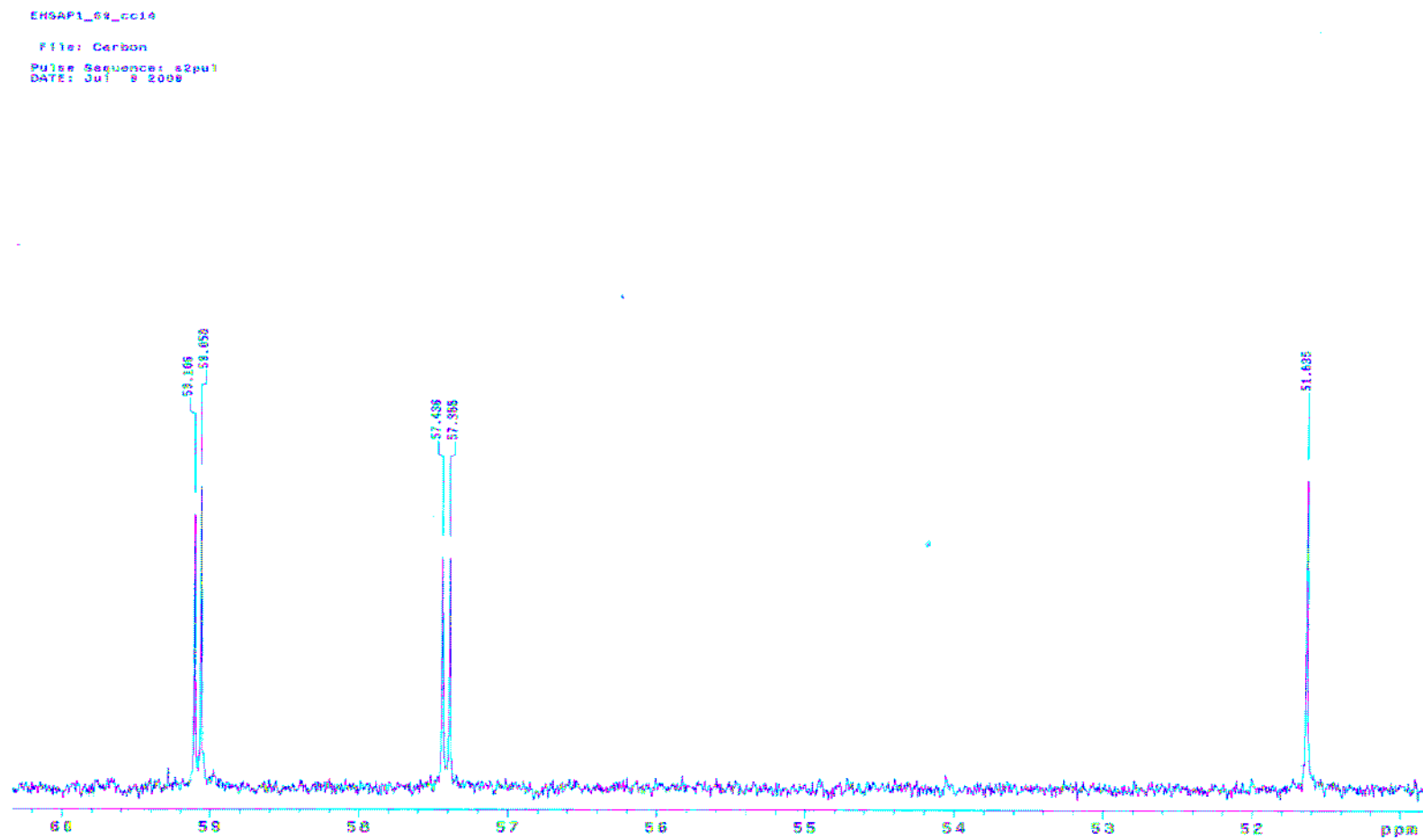
File: Carbon

Pulse Sequence: t2pu1

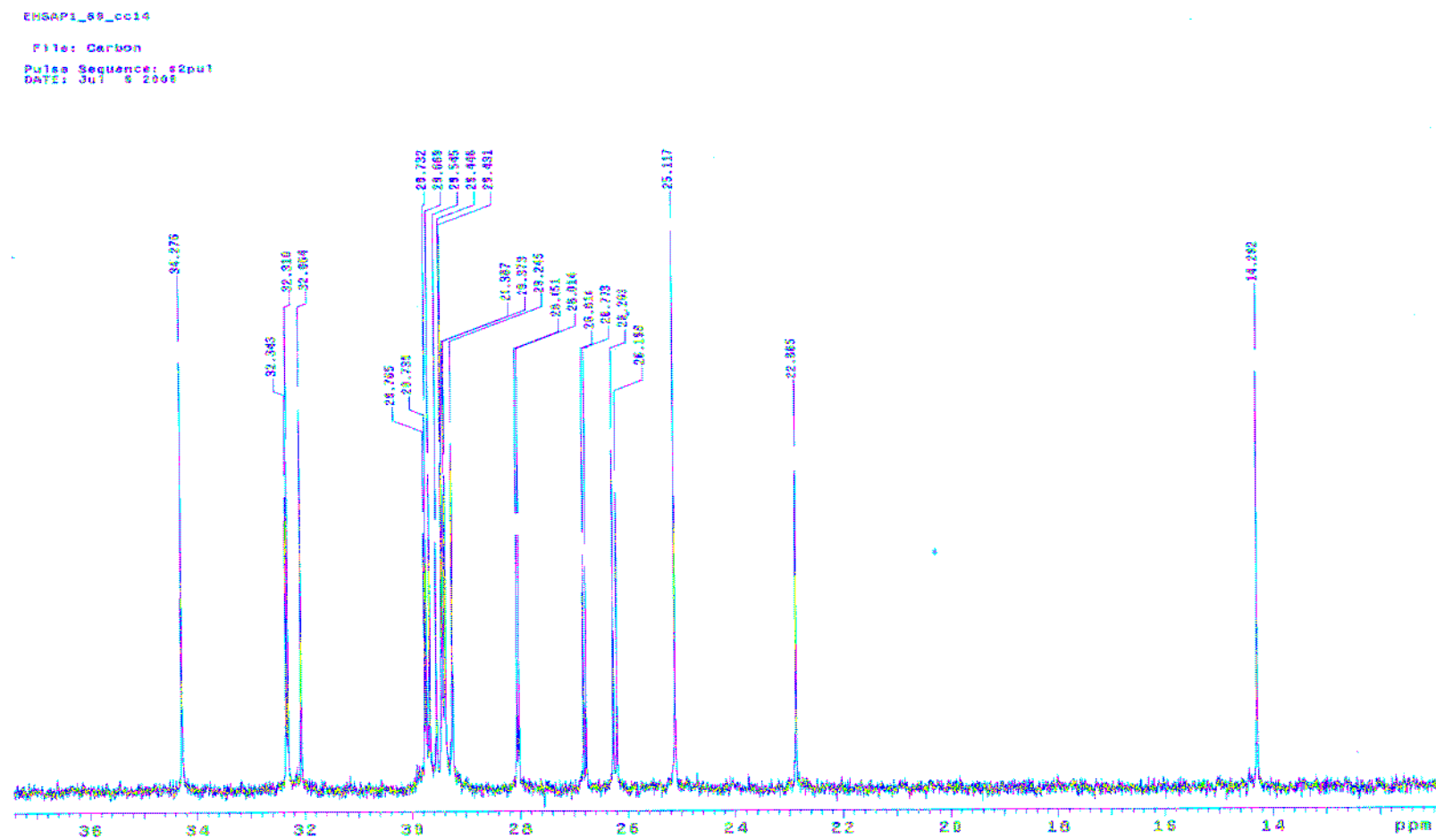
DATE: Jul 9 2009



Ampliação do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz CDCl_3) da fração Fr14. δ : 51 a 60 ppm



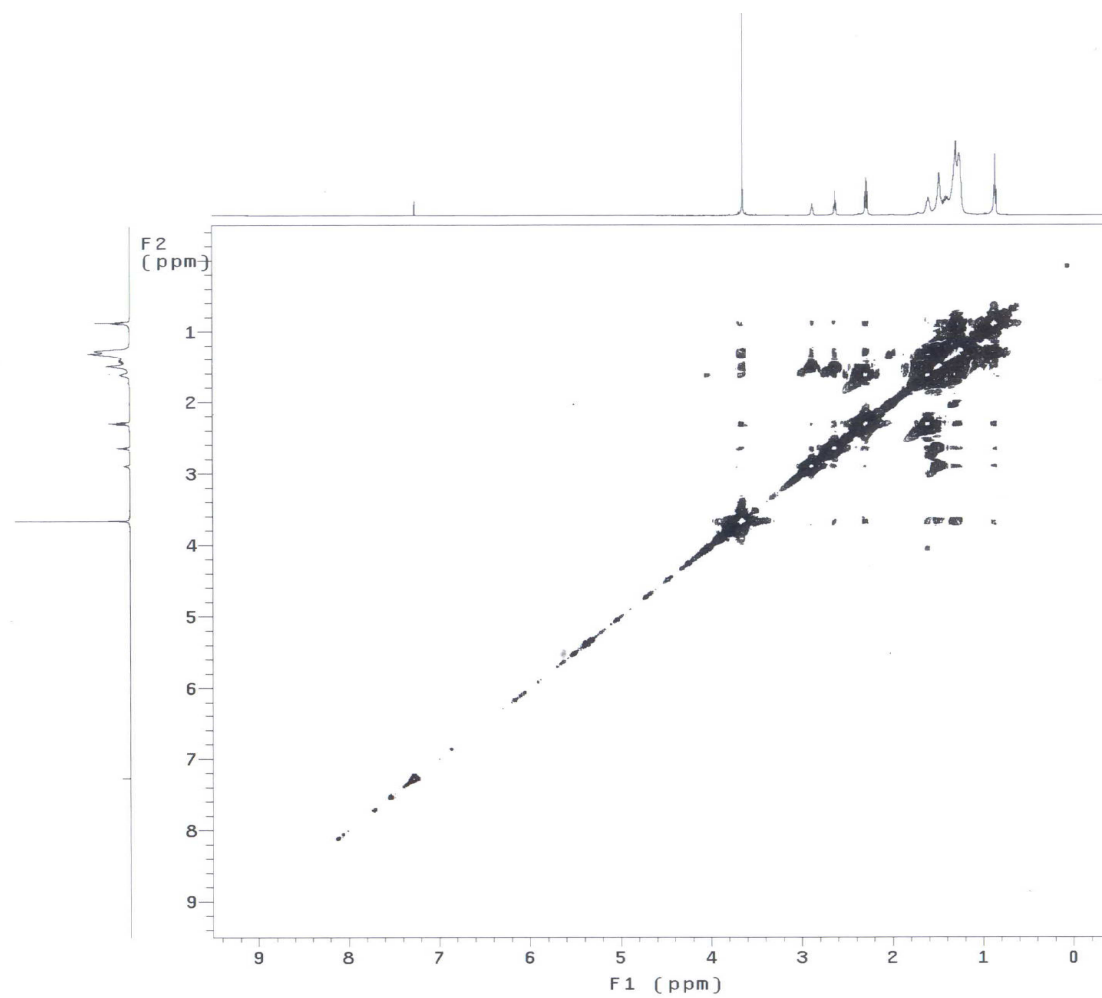
Ampliação do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz CDCl_3) da fração Fr14. δ : 14 a 36 ppm



Espectro completo de RMN COSY HH da fração Fr14

EHSAP1_69_cc14

File: Gcosy

Pulse Sequence: gCOSY
DATE: May 29 2009Solvent: cdc13
Ambient temperature
Operator: vnmr1
INOVA-500 "inova500"Relax. delay 1.301 sec
Acq. time 0.205 sec
Width 4998.4 Hz
2D Width 4998.4 Hz
8 repetitions
128 increments
OBSERVE H1, 499.8566989 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.102 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.051 sec
FT size 2048 x 2048
Total time 26 min, 32 sec

Ampliação do espectro de RMN COSY HH da fração Fr14. δ : 1 a 4 ppm

ENSAP1_69_gc14

File: Gcozy

Pulse Sequence: gCOSY

DATE: May 25 2005

Solvent: cdc13

Ambient temperature

Operator: VMAPI

INOVA-500 "Inova500"

Relax. delay 1.301 sec

Acq. time 0.205 sec

Width 4999.4 Hz

2D width 4999.4 Hz

8 repetitions

328 increments

OBSERVE F1: 499.8565500 MHz

DATA PROCESSING

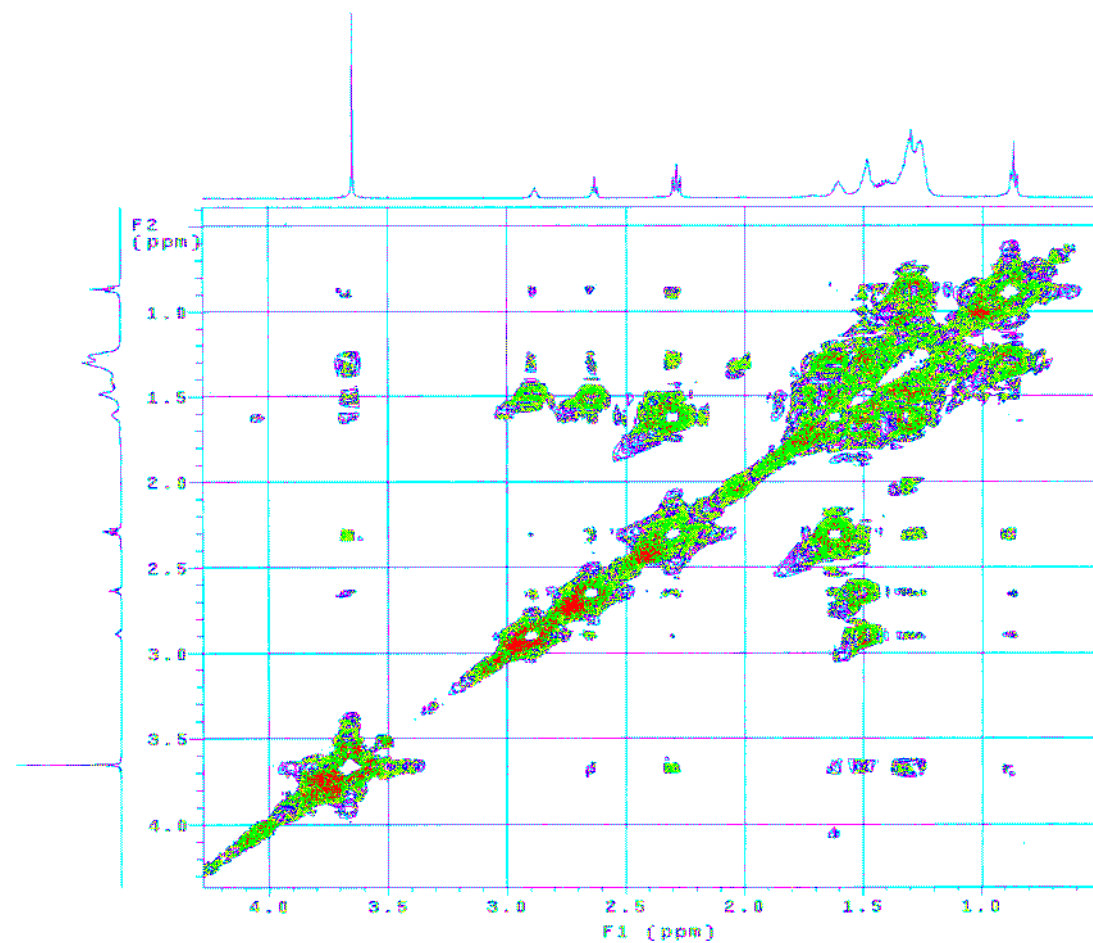
Sine bell 0.102 sec

F1 DATA PROCESSING

Sine bell 0.051 sec

FT size 2048 x 2048

Total time 26 min, 32 sec



Espectro completo de RMN HSQC CH da fração Fr14

EHSAP1_69_cc14

File: EHSAP1_69_cc14-20090709_04

Pulse Sequence: gHSQC

DATE: Jul 9 2009

Solvent: cdc13

Temp. 28.0 C / 301.1 K

Operator: vnmr1

File: EHSAP1_69_cc14-20090709_04

INOVA-500 "Inova500"

Relax. delay 1.301 sec

Acq. time 0.199 sec

Width 4998.4 Hz

2D Width 21367.5 Hz

4 repetitions

2 x 128 increments

OBSERVE H1, 499.8566989 MHz

DECOUPLE C13, 125.6984636 MHz

Power 35 dB

on during acquisition

off during delay

W40_p5mmbb modulated

DATA PROCESSING

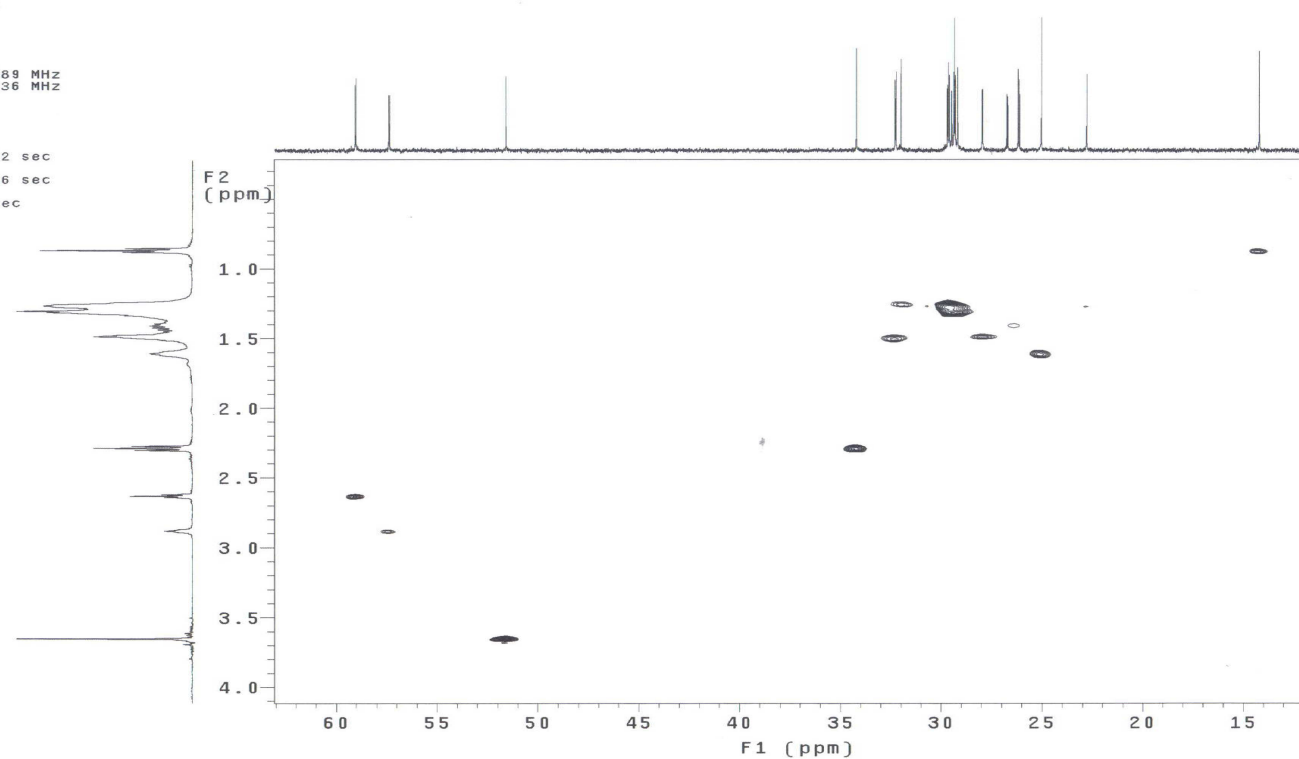
Gauss apodization 0.092 sec

F1 DATA PROCESSING

Gauss apodization 0.006 sec

F1 size 4096 x 2048

Total time 27 min, 18 sec



Ampliação do espectro de RMN HSQC CH da fração Fr14. δ : 22 a 35 ppm

EHSAP1_69_cc14

File: EHSAP1_69_cc14-20090709_04

Pulse Sequence: gHSQC

DATE: Jul 9 2009

Solvent: cdc13

Temp: 28.0 C / 301.1 K

Operator: vnmr1

File: EHSAP1_69_cc14-20090709_04

INOVA-500 "Inova500"

Relax. delay 1.301 sec

Acq. time 0.199 sec

Width 4998.4 Hz

2D Width 21367.5 Hz

4 repetitions

2 x 128 increments

OBSERVE H1, 499.8566989 MHz

DECOUPLE C13, 125.6984636 MHz

Power 35 dB

on during acquisition

off during delay

W40_p5mmbb modulated

DATA PROCESSING

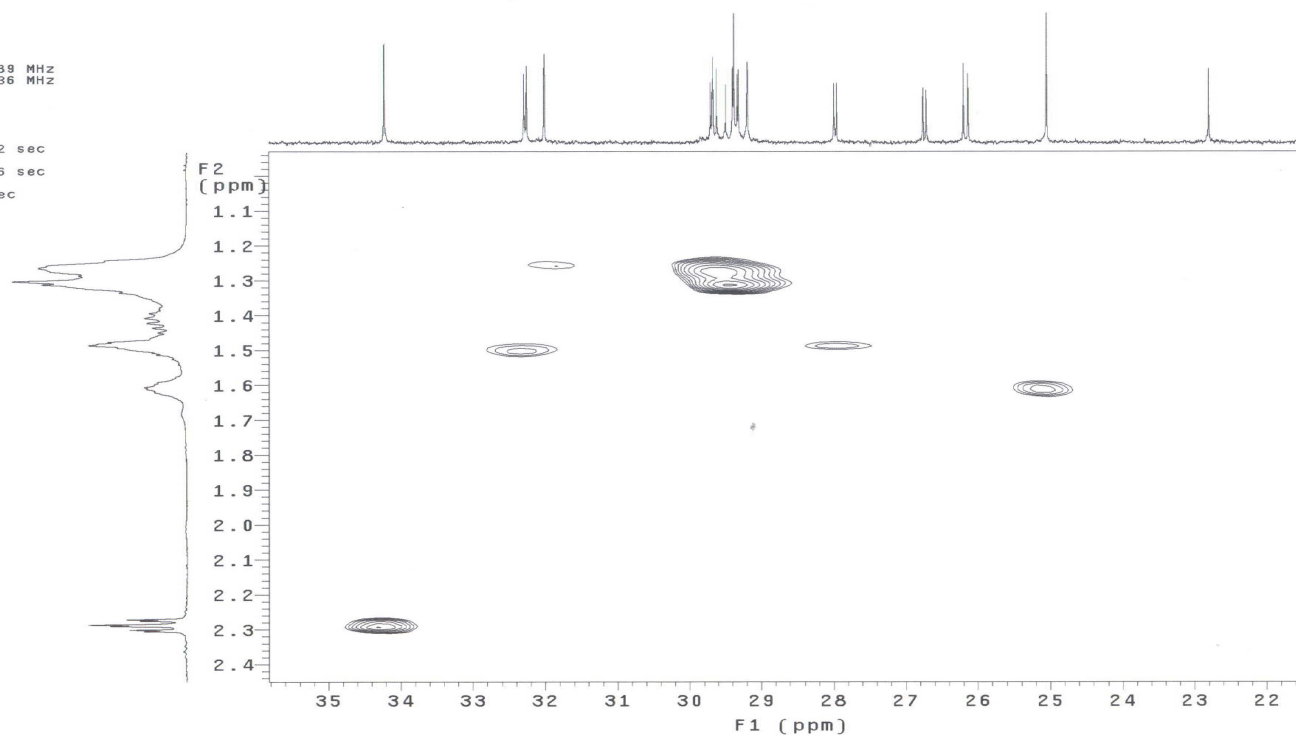
Gauss apodization 0.092 sec

F1 DATA PROCESSING

Gauss apodization 0.006 sec

FT size 4096 x 2048

Total time 27 min, 18 sec



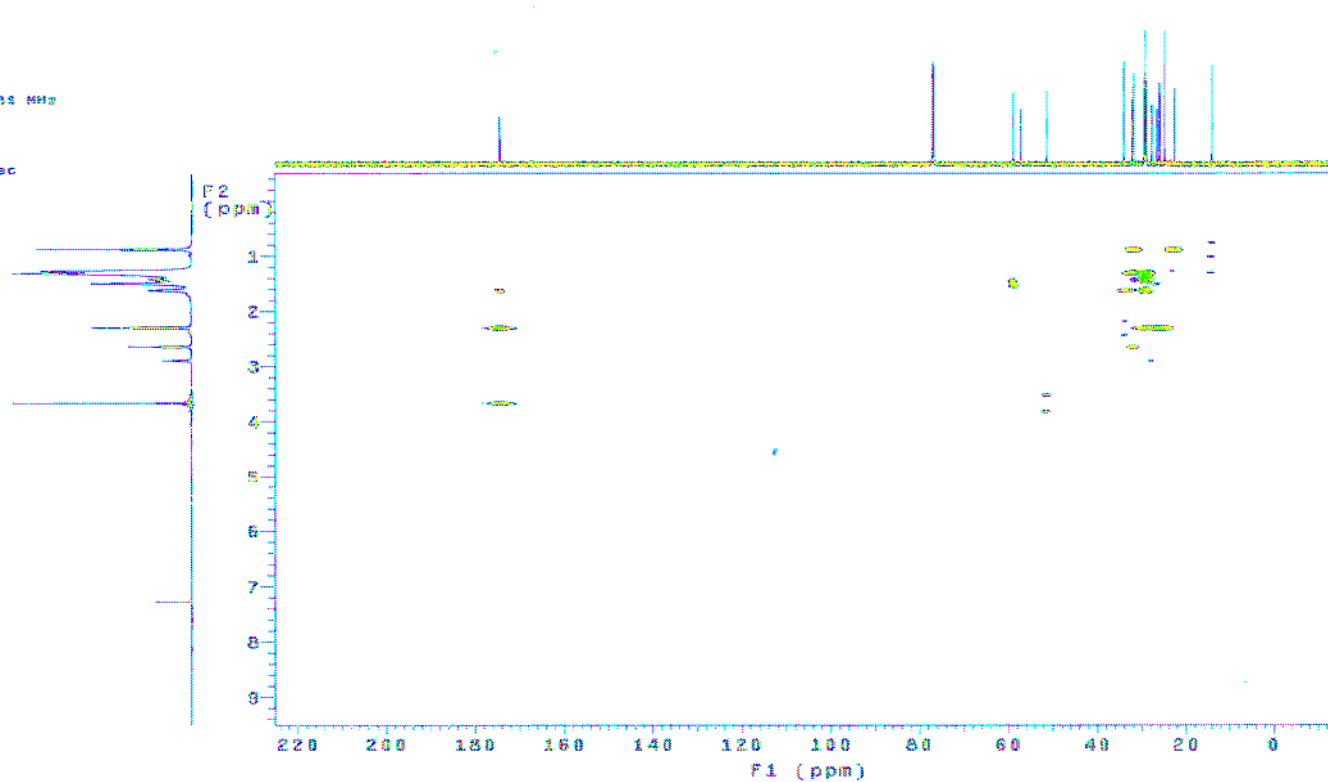
Espectro completo de RMN HMBC CH da fração Fr14

.EHSAP1_89_cc14

File: EHSAP1_89_cc14-20080708_03

Pulse Sequence: gHMBC
DATE: Jul 8 2008
Solvent: cdcl3
Temp: 28.3 C / 301.1 K
Operator: vnmr1
File: EHSAP1_89_cc14-20080708_03
INOVA-500 "Inova500"

Relax. delay 1.000 sec
Mixing 0.080 sec
Acq. time 0.128 sec
Width 4388.4 Hz
2D Width 20195.3 Hz
4 repetitions
200 increments
OBSERVE F1: 499.850000 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.064 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.007 sec
FT size 2048 x 2048
Total time 18 min, 49 sec

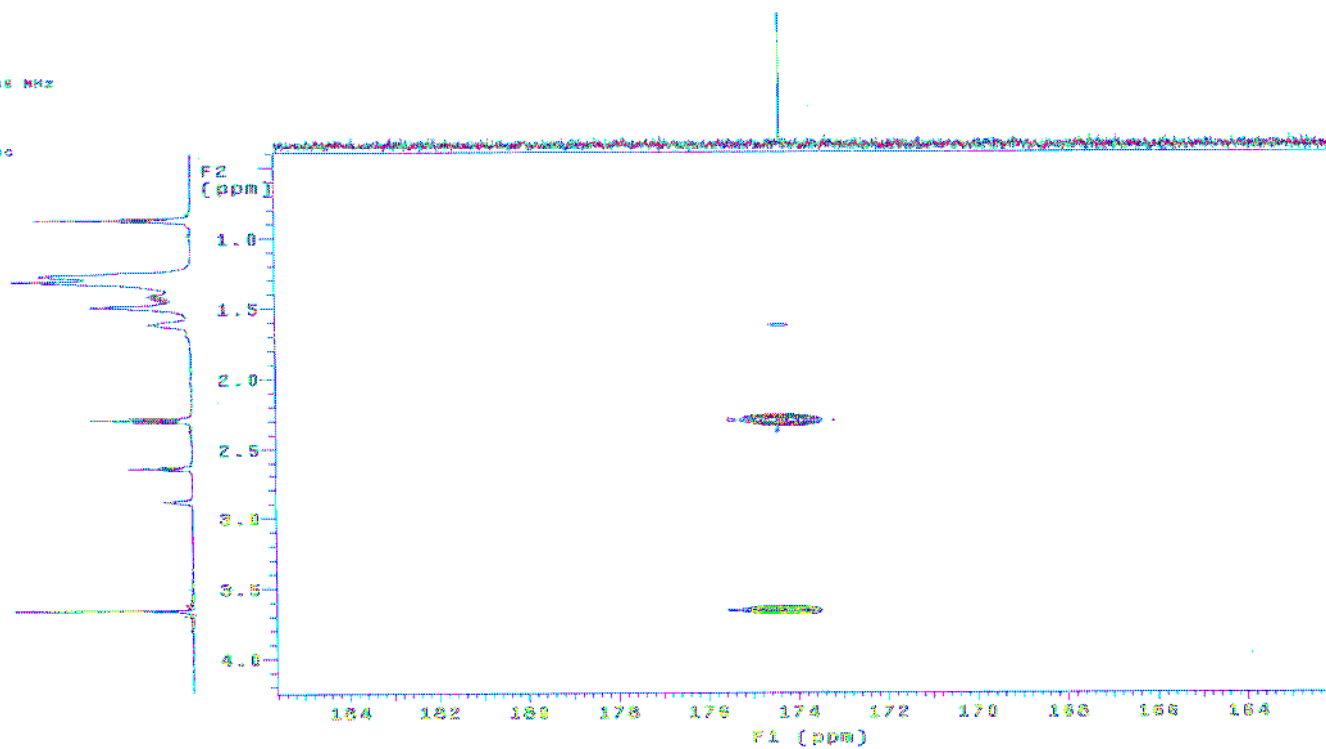


Ampliação do espectro de RMN HMBC CH da fração Fr14. δ : 164 a 184 ppm

EHSAP1_68_cc14

File: EHSAP1_68_cc14-20090709_03
Pulse Sequence: gHMBC
DATE: Jul 9 2009
Solvent: cdcl3
Temp: 26.0 C / 301.1 K
Operator: vsmf1
File: EHSAP1_68_cc14-20090709_03
INOVA-500 "Inova500"

Relax. delay 1.000 sec
Mixing 0.000 sec
Acq. time 0.128 sec
Width 4998.4 Hz
SD width 50165.5 Hz
4 repetitions
200 increments
OBSERVE H1, 499.8560854 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.084 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.007 sec
F1 size 2845 x 2048
Total time 19 min, 49 sec

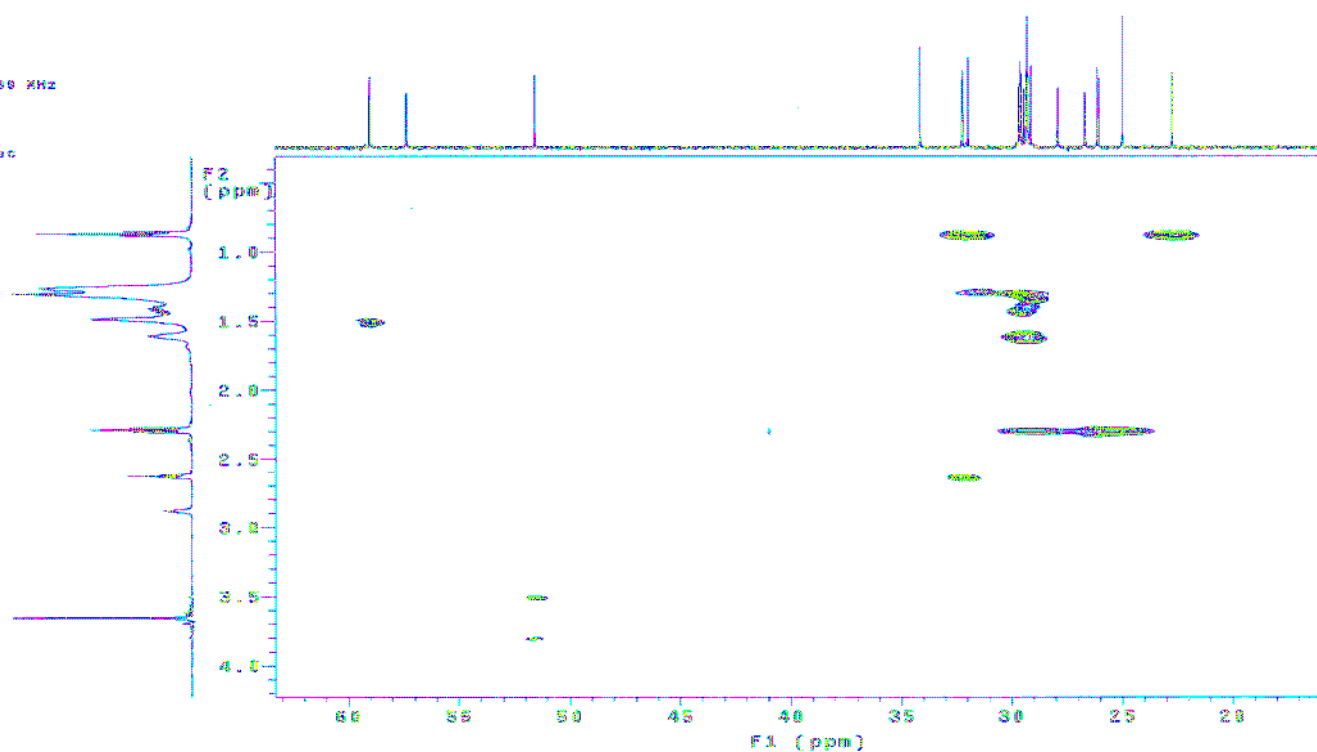


Ampliação do espectro de RMN HMBC CH da fração Fr14. δ : 20 a 60 ppm

EHSAP1_69_cc14

File: EHSAP1_69_cc14-20090709_03
Pulse Sequence: gHMBC
DATE: Jul 8 2009
Solvent: cdcl3
Temp: 28.0 C / 301.1 K
Operator: vnmr1
File: EHSAP1_69_cc14-20090709_03
INOVA-500 "Inova500"

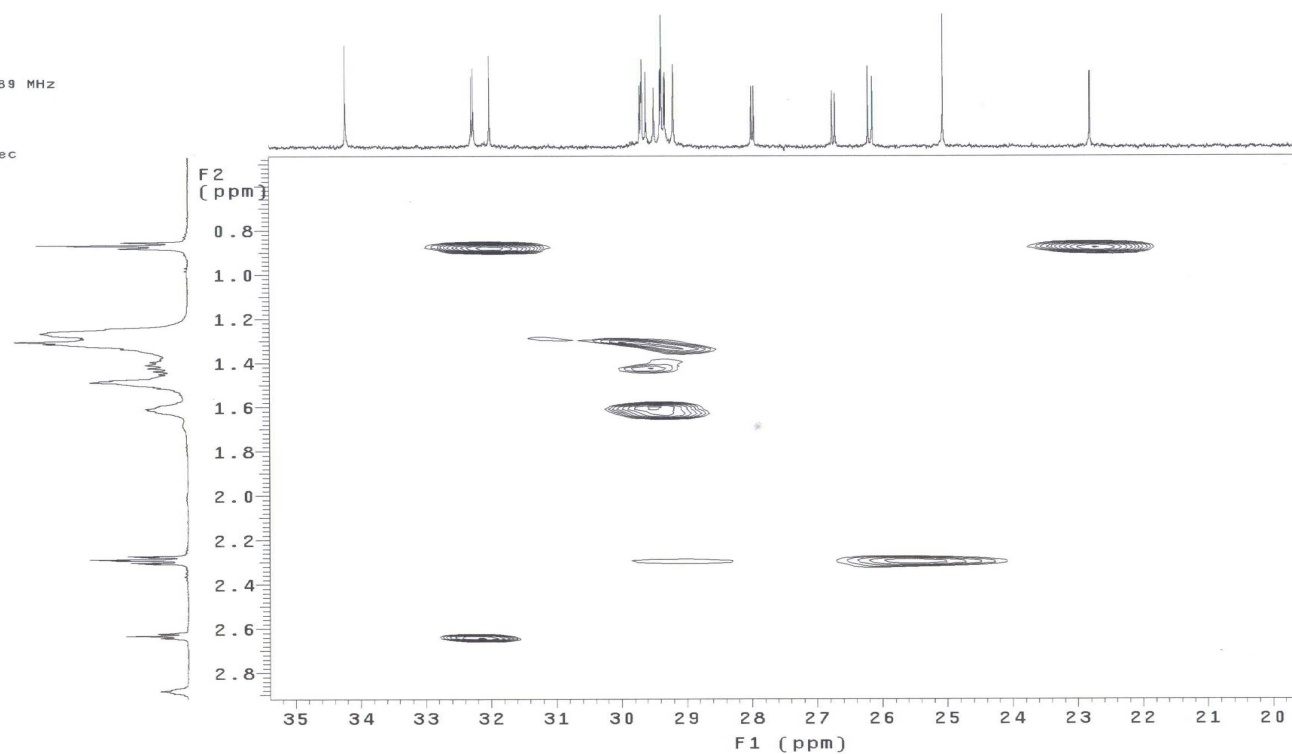
Relax. delay 1.000 sec
Mixing 0.080 sec
Acq. Time 0.128 sec
Width 4898.4 Hz
2D Width 30155.8 Hz
4 repetitions
200 increments
OBSERVE H1 499.8588880 MHz
DATA PROCESSING
Sine Bell 0.004 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine Bell 0.007 sec
F1 size 2048 w 2048
Total Time 16 min, 49 sec

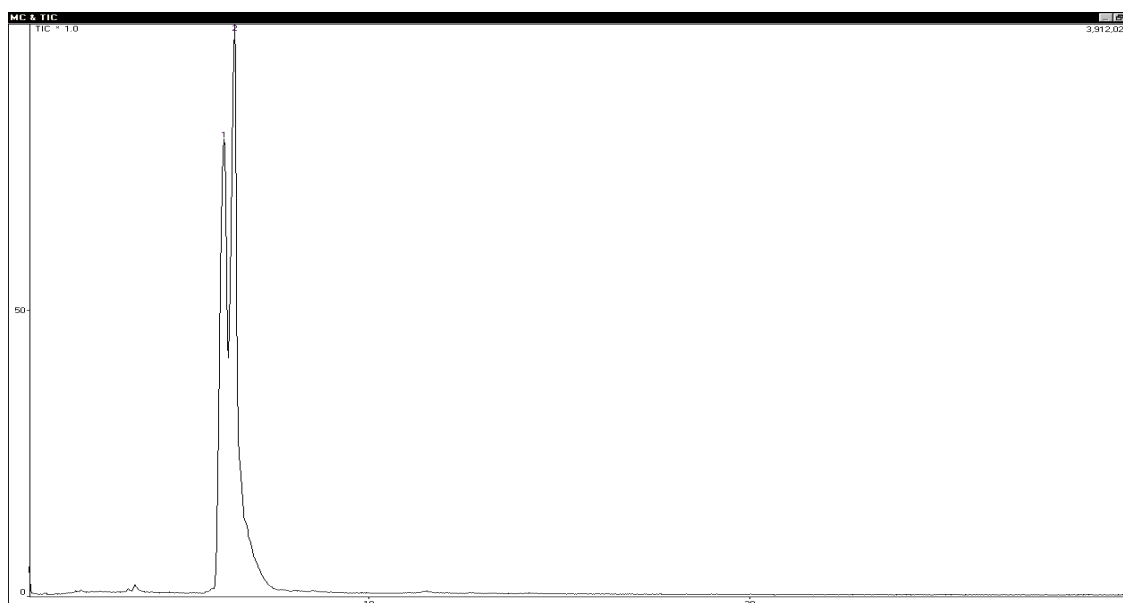


Ampliação do espectro de RMN HMBC CH da fração Fr14. δ : 21 a 35 ppm

EHSAP1_69_cc14

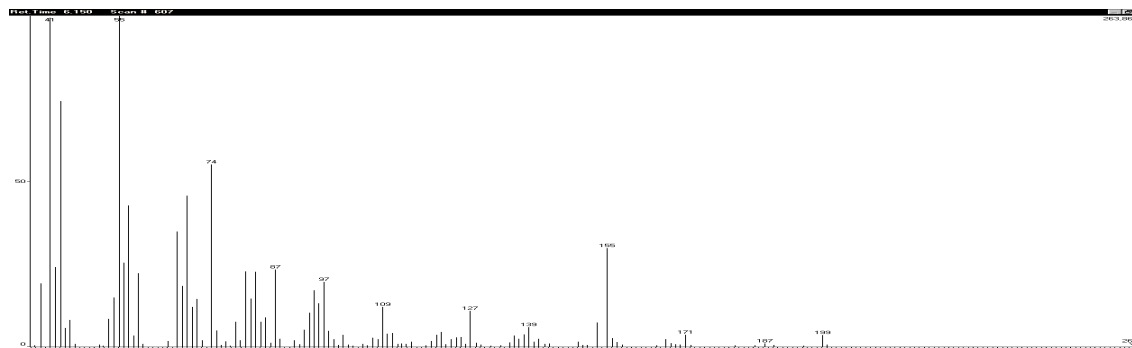
File: EHSAP1_69_cc14-20090709_03

Pulse Sequence: gHMBC
DATE: Jul 9 2009Solvent: cdc13
Temp: 28.0 C / 301.1 K
Operator: vnmr1
File: EHSAP1_69_cc14-20090709_03
INOVA-500 "Inova500"Relax. delay 1.000 sec
Mixing 0.080 sec
Acq. time 0.128 sec
Width 4998.4 Hz
2D Width 30165.9 Hz
4 repetitions
200 increments
OBSERVE H1 499.8566989 MHz
DATA PROCESSING
Sine bell 0.064 sec
F1 DATA PROCESSING
Sine bell 0.007 sec
FT size 2048 x 2048
Total time 16 min, 49 sec

Cromatograma da fração Fr14 obtido por CG

PKNO	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA HEIGHT
1	6.202	5.933	6.317	12.053	36990508
	MARK	% Total	NAME		
		41.96			
2	6.478	6.317	7.283	13.310	51161442
	V	58.04			

Espectro de massas pico 1 - ácido oxiraneoctanóico, 3-octil-, metil éster (C₁₉H₃₆O₃)



Espectro de massas pico 2 - ácido oxiraneoctanóico, 3-octil-, metil éster (C₁₉H₃₆O₃)

