Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP

Departamento de Química Inorgânica

Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol

Cleber Luís Maia da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Campinas, SP
2005

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Inorgânica.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Si38o

Silva, Cleber Luís Maia da.
Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol / Cleber Luís Maia da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Transesterificação. 2. Guanidina. 3. Biodiesel. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Preparation of ethyl esters by transesterification of andiroba oil with ethanol.

Palavras-chaves em inglês: Transesterification, Guanidine, Biodiesel.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica.

Banca examinadora: Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt; Membros: Rosenira Serpa da Cruz (EU Santa Cruz - Ilhéus), Paulo José Samenho Moran (IQ-UNICAMP); Suplentes: Lauro Euclides Soares Barata (IQ-UNICAMP), Roberto Rittner Neto (IQ-UNICAMP).

Data de defesa: 09/11/2005.

BANCA EXAMINADORA

The Logical Song (Supertramp)

When I was young, it seemed that life was so wonderful,
A miracle, oh it was beautiful, magical
And all the birds in the trees, well they'd be singing so happily,
Joyfully, playfully watching me
But they sent me away to teach me how to be sensible,
Logical, responsible, practical
And then they showed me a world where I could be so dependable,
Clinical, intellectual, cynical

There are times when all the world's asleep,
The questions run too deep
For such a simple man
Won't you please, please tell me what we've learned?
I know it sounds absurd
But please tell me who I am...

Now watch what you say or they'll be calling you a radical,
Liberal, fanatical, criminal
Won't you sign up your name, we'd like to feel you're
Acceptable, respectable, oh presentable, a vegetable!

At night, when all the world's asleep,
The questions run so deep
For such a simple man
Won't you please, please tell me what we've learned
I know it sounds absurd
But please tell me who I am...

“Não importa de onde vim... importa aonde cheguei.”

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Ulf pela orientação.

- Aos colegas de laboratório (Camila, Bob, Roberto Rinaldi, Fábio, Jean, Jorge Sepúlveda, Mércia, Marisa, Pipoca, Jordan, Ícaro, Pinhal, Chiquinho, Rafael, Juliana, Letícia, Renato, Liliane, Dona Vera, Henrique, Sidney, Angélica, Profa. Luzia, Rick e Alex).

- Às meninas do RMN (Soninha, Sônia Cri, Paula).

- À CAPES pela bolsa concedida.

- À Rosana e à Cibele do laboratório de óleos e gorduras da FEA.

- Aos amigos que me apoiaram bastante nesse trabalho.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Mestrado em Química - Universidade Estadual de Campinas UNICAMP (2005)
- Licenciatura em Química - Universidade Estadual de Campinas UNICAMP (2004)
- Bacharelado em Química - Universidade Estadual de Campinas UNICAMP (2002)

ATIVIDADES ACADÊMICAS

Curso realizado

Curso de Introdução à Química Computacional
CENAPAD-SP, abril de 2003

Participação em Congresso

VIII - Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP- (19/ 09 a 20/ 09 de 2000)
Trabalho apresentado: "Síntese de compostos α-metileno-carbonílicos"
Cleber Luís Maia da Silva, Ezequias Pessoa Siqueira Filho, Paulo J. S. Moran

Iniciação Científica

Projeto: "Síntese de compostos α-metileno-carbonílicos" - Instituto de Química-UNICAMP
Cleber Luís Maia da Silva (bolsista SAE / UNICAMP)
Prof. Dr. Paulo J. S. Moran (orientador)
(agosto de 1999 a julho de 2000)

“Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol”

Autor: Cleber Luís Maia da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Cx. Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo.

RESUMO

A transesterificação do óleo de andiroba com etanol foi estudada na presença do hidróxido de potássio (KOH), 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e da guanidina livre (Gn). Os resultados com o óleo de andiroba foram comparados com os resultados obtidos das transesterificações dos óleos de soja e de milho, sob as mesmas condições reacionais. As reações foram monitoradas por espectroscopia de ^{1}H-RMN. Para cada óleo foi determinada a composição química, o grau de insaturação, de matéria saponificável, e o teor de acidez e de umidade. Nos ensaios catalíticos da primeira parte do projeto foi estudada a relação da concentração do catalisador e a massa do óleo, e os resultados mostraram que concentração de 9,0 mol % do catalisador mostrou-se eficiente após 15 min, apresentando conversões com o KOH de 90 e 87% para os óleos de andiroba e de soja. Usando-se o TMG, observaram-se conversões menores: 17 e 9% para os óleos de andiroba e de soja, respectivamente. Na segunda parte, os resultados das conversões dos óleos vegetais mostraram que o catalisador inorgânico teve uma melhor performance que as bases orgânicas, sendo a ordem de eficiência dada por: KOH (90%), Gn (75%) e TMG (15%). Na terceira parte, estudou-se a relação óleo de andiroba neutralizado / etanol com o catalisador na concentração de 3,0 mol %, sendo que os rendimentos em ésteres etílicos obtidos das reações com as relações molares óleo / etanol de 1:9 e 1:6 não mostraram diferenças significativas: KOH (85 e 80%) e Gn (47 e 41%), indicando que a utilização da razão molar óleo / etanol 1:6 nas transesterificações foi viável.

“Preparation of ethyl esters by transesterification of andiroba oil with ethanol”

Author: Cleber Luís Maia da Silva

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Cx. Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, São Paulo.

ABSTRACT

The transesterification of andiroba oil with ethanol has been studied in the presence of potassium hydroxide (KOH), 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG) and free guanidine (Gn). The results obtained from andiroba oil were compared with the results from soybean and corn oils, under the same conditions. The reactions were monitored by ^{1}H-NMR spectroscopy. Each vegetable oil was characterized in its chemical composition, degree insaturation, saponifiable material, acidity and moisture. In the catalytic experiments of the first series the ratio between the catalyst concentration and the oil mass was studied. The catalyst quantity of 9.0 mol % was efficient after 15 min, and achieved conversions with KOH of 90 and 87% for andiroba and soybean oils. Using TMG, the conversions were lower: 17 and 9% for andiroba and soybean oils, respectively. In the second series, the results achieved from the vegetable oils conversions had shown that the inorganic catalyst had better performance than the organic bases, being the activity sequence given for: KOH (90%), Gn (75%) and TMG (15%). In the third series, it was studied the neutralized andiroba oil / ethanol molar ratio using the catalyst in the concentration of 3.0 mol %. The ethyl esters yields obtained from the reactions with the oil / ethanol molar ratio of 1:9 and 1:6 hadn’t shown significant differences: KOH (85 and 80%) and Gn (47 and 41%), it denoted that oil / ethanol molar ratio of 1:6 in transesterifications was viable.

ÍNDICE GERAL

Índice de figuras XI

Índice de tabelas XIII

Abreviações XIV

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Contexto histórico 1

1.2 Biodiesel 3

1.3 Óleo de andiroba 8

1.4 Vias catalíticas para a transesterificação de óleos vegetais com álcool 10

1.5 Catalisadores básicos 14

1.6 Álcoois primários 16

Capítulo 2 - Objetivos 18

Capítulo 3 - Parte experimental

3.1 Composição química dos óleos vegetais 19

3.2 Índice de iodo 22

3.3 Índice de acidez 23

3.4 Índice de saponificação 24

3.5 Teor de umidade 25

3.6 Testes catalíticos de transesterificação 27

3.6.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN) 33

Capítulo 4 - Resultados e discussão

4.1 Composição química dos óleos vegetais 37

4.2 Índice de iodo 40

4.3 Índice de acidez 42

4.4 Índice de saponificação e índice de éster 44

4.5 Teor de umidade 45

4.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 46

4.7 Testes catalíticos de transesterificação

4.7.1 Parte I – Variação da concentração do catalisador 49

4.7.2 Parte II - Variação do tipo de catalisador 51

4.7.3 Parte III - Variação da razão molar óleo / etanol 59

Capítulo 5 – Conclusões 61

Referências 62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos. 4

Figura 2: Representação mecanística das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se a catálise ácida. R', R'', R''', grupos alquila; HX, ácido prótico (catalisador). 11

Figura 3: Representação mecanística das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se a catálise básica. R', R'', R''', grupos alquila; B, base (catalisador). 13

Figura 4: Reação do hidróxido de potássio com álcoois, com conseqüente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais. 14

Figura 5: Saponificação de ésteres. 14

Figura 6: Estruturas moleculares da 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e da guanidina não-substituída (Gn). 15

Figura 7: Etapas desenvolvidas durante os testes catalíticos de transesterificação de óleos vegetais. 32

Figura 8: Deslocamento químico, δ (ppm), dos hidrogênios de dois grupos CH_2 presentes nos ésteres etílicos, e dos hidrogênios de dois grupos CH_2 terminais da cadeia do glicerol. 34

Figura 9: Espectro de ^{1}H-RMN de uma molécula de triglicerídeo constituído pelos ácidos graxos oléico, palmítico e linoléico. 35

Figura 10: Espectro de ^{1}H-RMN de uma molécula de éster etílico do ácido graxo linoléico, um dos produtos da transesterificação de um óleo vegetal. 36

Figura 11: Composição química dos óleos vegetais em ácidos graxos. 37

Figura 12: Índice de iodo dos óleos de andiroba, milho e soja. 40

Figura 13: Índice de acidez dos óleos de andiroba, milho e soja. 42

Figura 14: Porcentagem de acidez dos óleos de andiroba, milho e soja. 42

Figura 15: Índice de saponificação dos óleos de andiroba, milho e soja. 44

Figura 16: Teor de umidade dos óleos de andiroba, milho e soja. 45

Figura 17: Oxidação do SO_2 na presença de água. 45

Figura 18: Espectro de infravermelho dos óleos vegetais. 47

Figura 19: Espectros de infravermelho dos ésteres etílicos dos óleos vegetais. 47

Figura 20: Resultados da PARTE I para o óleo de andiroba. 49

Figura 21: Resultados da PARTE I para o óleo de soja. 50

Figura 22: Transesterificação do óleo de andiroba, utilizando 9,0 mol % dos catalisadores KOH, TMG e Gn. Proporção molar óleo / etanol 1:9. 51

Figura 23: Transesterificação do óleo de soja, utilizando 9,0 mol % dos catalisadores KOH, TMG e Gn. Proporção molar óleo / etanol 1:9. 52

Figura 24: Transesterificação do óleo de milho, utilizando 9,0 mol % dos catalisadores KOH, TMG e Gn. Proporção molar óleo / etanol 1:9. 52

Figura 25: Estruturas ressonantes do TMG – H^+. 53

Figura 26: Verificação da desativação do catalisador TMG na transesterificação do óleo de andiroba com etanol. 54

Figura 27: Ativação da guanidina não-substituída (Gn). 55

Figura 28: Estruturas ressonantes do Gn-H^+. 55

Figura 29: Espectros de ^{1}H-RMN (CCl_4 / D_2O, 300 MHz) obtidos dos produtos da transesterificação dos óleos vegetais. Aplicando-se a Equação 9 em cada espectro obtêm-se: 3% de rendimento em 30 s (A); 13% de rendimento em 1 min (B); e 89% de rendimento em 12 min (C). Observa-se que no espectro C não houve a sobreposição do quarteto com o segundo duplo dublete referente aos prótons dos glicerídeos. 57

Figura 30: Transesterificação do óleo de andiroba neutralizado, utilizando-se 3,0 mol % de KOH: KOH19 = razão molar óleo / etanol 1:9, e KOH16 = razão molar óleo / etanol = 1:6. 59

Figura 31: Transesterificação do óleo de andiroba neutralizado, utilizando-se 3,0 mol % de Gn: Gn19 = razão molar óleo / etanol 1:9, e Gn16 = razão molar óleo / etanol 1:6. 60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades de interesse industrial de alguns óleos vegetais e gorduras animais. 10

Tabela 2: Condições de operação do cromatógrafo. 20

Tabela 3: Reagentes utilizados na Parte I com o óleo de andiroba. 28

Tabela 4: Reagentes utilizados na Parte I com o óleo de soja. 28

Tabela 5: Reagentes da Parte II: reações do óleo de andiroba com KOH, TMG e Gn. 30

Tabela 6: Reagentes da Parte II: reações do óleo de soja com KOH, TMG e Gn. 30

Tabela 7: Reagentes da Parte II: reações do óleo de milho com KOH, TMG e Gn. 30

Tabela 8: Reagentes da Parte III: reações do óleo de andiroba com KOH e Gn, sendo a relação molar de 1:9 do óleo / etanol. 31

Tabela 9: Reagentes da Parte III: reações do óleo de andiroba com KOH e Gn, sendo a relação molar de 1:6 do óleo / etanol. 31

Tabela 10: Tempo de retenção e massa molar dos ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação dos óleos vegetais. 38

Tabela 11: Valores das MMM dos ésteres metílicos e da MM dos óleos vegetais. 39

Tabela 12: Massa molar média dos ésteres etílicos oriundos dos óleos vegetais. 39

Tabela 13: Razão molar iodo / óleo vegetal. 40

Tabela 14: Índice de éster dos óleos vegetais. 44

Tabela 15: Absorção no IV dos óleos vegetais. 47

Tabela 16: Absorção no IV dos ésteres etílicos dos óleos vegetais. 47

Tabela 17: Desempenho e custo dos catalisadores. 58

ABREVIAÇÕES

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	*American Oil Chemists' Society*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
CG	Cromatografia gasosa
FID	*Flame ionization detector*
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transform Infrared*)
Gn	guanidina não-substituída
GnHCl	Hidrocloreto de guanidina
HOMO	Orbital molecular ocupado mais alto (*Highest occupied molecular orbital*)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*)
^{1}H-RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
IA	Índice de acidez
IE	Índice de éster
II	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
J	Constante de acoplamento
LUMO	Orbital molecular desocupado mais baixo (*Lowest unoccupied molecular orbital*)
MM	Massa molar
MMM	Massa molar média
pKa	-log Ka (Ka = constante de equilíbrio do ácido)
PM3	*Parameterized Model 3*
ppm	Partes por milhão
Tee	Teor em ésteres etílicos
TMG	1,1,3,3-tetrametilguanidina
t_R	Tempo de retenção

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Um novo grande choque gerado pelo petróleo está em andamento, agora não mais fundamentado num pretexto puramente político e ideológico, como foram as crises de 1973 (pela guerra de Yom Kippur) e de 1979-80 (ocasionada pela Revolução Iraniana), mas em fatores econômicos, por conta de o consumo mundial de petróleo ter aumentado numa proporção muito maior que o ritmo de produção devido ao grande crescimento das economias da China, da Índia[1] e dos Estados Unidos.

Os países ricos cientes da iminente escassez do petróleo tentam controlar política e militarmente as regiões detentoras das maiores reservas. Paralelo a esse contexto, intensificou-se a busca por fontes alternativas de energia, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual do petróleo.

O Brasil, que enfrentou muitas dificuldades nas crises anteriores, desenvolveu a partir da década de 70 um grande programa para diminuição da demanda por gasolina, o programa PROÁLCOOL. Porém, o monopólio comercial da PETROBRÁS, a eliminação de incentivos à produção de álcool e a estabilização do preço do petróleo abaixo dos US$ 20 / barril tornaram o álcool pouco competitivo como combustível e prejudicaram o sucesso do programa PROÁLCOOL[2]. Desenvolveu-se também nesse período o programa PRODIESEL, que visava obter a partir de óleos vegetais um combustível alternativo ao diesel mineral, mas esse programa também não obteve o êxito esperado[3].

Mesmo com a quase auto-suficiência em produção de petróleo pela PETROBRÁS (95% do consumo brasileiro de petróleo é suprido), a extração desse combustível em território brasileiro ainda é complicada e custosa, pois as novas bacias petrolíferas descobertas situam-se em locais de difícil acesso, como por exemplo no meio do oceano.

Esse contexto justifica o interesse do governo brasileiro em retomar as pesquisas sobre fontes renováveis alternativas ao petróleo, com o propósito de integrar as preocupações sociais e ambientais num plano de desenvolvimento

sustentável que otimize a rentabilidade econômica e a criação de valor. O Brasil, como detentor de enormes quantidades de terras cultiváveis e grande produtor agrícola, passa a apostar novamente na utilização de biomassa como uma opção viável para a obtenção de combustíveis, vide o revigoramento do programa PROÁLCOOL a partir do uso crescente do etanol como combustível, decorrente da implementação de motores bicombustíveis (álcool / gasolina).

Dentre outras opções de combustíveis, o desenvolvimento do biodiesel passou a ser, oficialmente, uma peça tecnológica fundamental, sobretudo após a portaria n° 702 de 30 de outubro de 2002 do Ministério da Ciência e Tecnologia que instituiu o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel - PROBIODIESEL, com o intuito de promover o desenvolvimento científico e tecnológico de biodiesel, a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais puros e/ou residuais. Seguiram-se então outras legislações como o decreto de 23 de dezembro de 2003 que instituiu a Comissão Executiva Interministerial encarregada da implantação das ações direcionadas à produção e ao uso de biodiesel como fonte alternativa de energia[4].

Apesar de atualmente o custo para a produção do biodiesel ser maior que o do diesel mineral[5, 6] (valores na ordem de US$ 0,50 / litro de biodiesel contra US$ 0,25 / litro de óleo diesel), há uma tendência histórica para o declínio dos preços de oleaginosas (como a soja), além disso, os aspectos estratégicos de ordem social e ambiental tenderão a minimizar as diferenças de custo, tornando o biodiesel mais acessível.

A produção e o consumo do biodiesel no Brasil e em alguns países europeus (Alemanha, França, Áustria e Itália) estão recebendo incentivos através de reduções tributárias, financiamentos especiais à produção e alterações nas legislações para que esses países alcancem uma frota significativa de veículos leves, coletivos e de carga que utilizem o biodiesel em diferentes proporções com o óleo diesel[4,6,7].

1.2 BIODIESEL

A primeira menção a respeito do emprego de óleos vegetais em motores diesel foi feita pelo próprio Rudolf Diesel[6-9], antes de 1900. Mas a utilização direta de óleos vegetais ou da mistura óleo diesel / óleo vegetal nos motores Diesel possuía o inconveniente da queima incompleta e formação de depósitos no motor, bem como o do mal cheiro devido à formação de acroleína (CH_2=CH-CHO), nociva à saúde[10].

Desenvolveram-se então pesquisas que tentaram realizar o craqueamento térmico-catalítico do óleo vegetal, produzindo hidrocarbonetos semelhantes aos que constituem o óleo diesel, porém tal processo era muito custoso e garantia rendimentos de no máximo 70%. Outra linha de pesquisa mostrou que derivados de óleos vegetais apresentariam características muito próximas às do óleo diesel[11,12] quando submetidos a um processo de transesterificação com álcoois de cadeia curta, sendo que os ésteres obtidos poderiam ser utilizados diretamente nos motores diesel sem que houvesse qualquer necessidade de adaptação do motor. Tal processo de transesterificação de óleos vegetais com álcoois tornou-se bastante viável e promissor, pois fornecia altos rendimentos em ésteres alquílicos (biocombustível), baixo investimento em equipamentos para o processo e tecnologia simples e de fácil assimilação[8, 13, 14].

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP através da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 (que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira[4]) definiu um biocombustível como sendo: "*Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*". Já para o biodiesel a definição na mesma lei é: "*Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*". Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais

ou gorduras animais, que podem ser utilizados diretamente em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel). O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação (que na realidade se constitui numa alcoólise) de um óleo vegetal na presença de álcoois primários. Esta reação é promovida por um catalisador ácido ou básico, sendo que um excesso do álcool se faz necessário por causa da reversibilidade da transesterificação[5] (*Figura 1*).

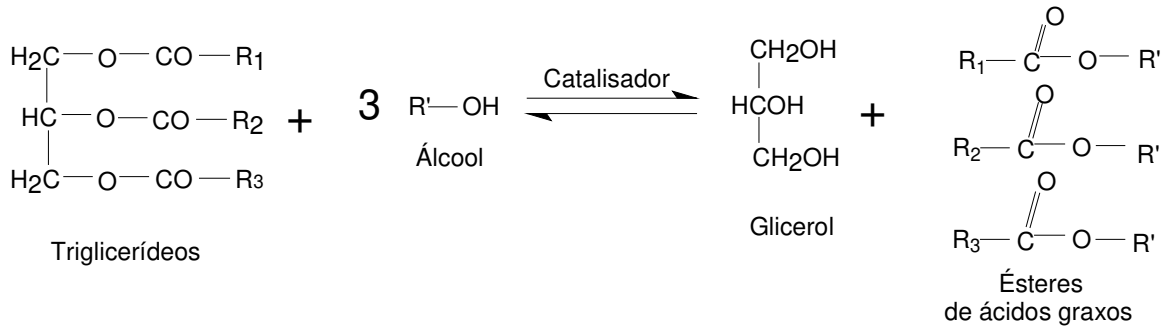


Figura 30:Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos.

O biodiesel apresenta como características desvantajosas frente ao diesel mineral:

- Uma menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação do biodiesel[3].
- Um maior ponto de névoa, ou seja, uma maior temperatura inicial de cristalização do óleo, propriedade que está relacionada à fluidez do óleo e implica negativamente no bom funcionamento do filtro de combustível, bem como do sistema de alimentação do motor quando o mesmo é acionado sob baixas temperaturas. Esse inconveniente pode ser amenizado realizando-se um pré-aquecimento do óleo[5], e alternativamente, pelo uso de aditivos e da mistura biodiesel / diesel mineral[3].
- A combustão do biodiesel produz uma maior emissão de gases nitrogenados (NO_x), que são responsáveis por provocar o fenômeno da chuva ácida e da destruição da

camada de ozônio na estratosfera. Wang *et al*[15] sugeriram que o aumento nas emissões de NO_x (em torno de 11,60 % em relação às emissões do diesel mineral) estaria relacionado às estruturas moleculares (comprimento da cadeia carbônica, quantidade de insaturações e de oxigênio presentes na molécula) dos ésteres que formam o biodiesel e ao aumento da pressão e da temperatura da câmara de combustão no momento de ignição no motor diesel.

- Um menor poder calorífico do biodiesel, ou seja, uma menor quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa pelo biodiesel quando ele é queimado. Entretanto, essa desvantagem frente ao diesel mineral é bastante pequena na ordem de 5% e como o biodiesel possui uma combustão mais completa, o consumo específico será equivalente ao do diesel mineral[3].

Em contraparte, as vantagens[5] do biodiesel frente ao diesel mineral são muitas, dentre as quais convém ressaltar as seguintes características:

- O biodiesel é isento de enxofre e compostos aromáticos[15], proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO_2 (gás que provoca a formação de chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).
- O biodiesel possui um maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel mineral[16], o que significa que o biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando uma maior segurança em sua utilização.
- A composição química homogênea e a presença de oxigênio (teor médio em torno de 11%) no biodiesel contribuem para uma combustão mais completa e eficiente em relação ao diesel mineral, o que implica numa diminuição nos principais resíduos - material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%) e monóxido de carbono, CO (47%)[3,17,18].
- O biodiesel possui um alto número de cetano (em torno de 56, ou seja, 18 % maior que o diesel mineral), com conseqüente elevado poder de auto-ignição e de

combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida “à frio”, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores diesel[5,8,14].

- O biodiesel possui uma viscosidade apropriada para a queima nos motores diesel, aspecto que se reflete no mecanismo de atomização do jato de combustível (sistema de injeção) no processo de combustão[16].

- O biodiesel é biodegradável, não tóxico e possui uma excelente capacidade lubrificante, proporcionando uma maior vida útil aos equipamentos dos motores diesel nas quais for empregado[5].

Essas características do biodiesel são importantes quando analisamos certos aspectos[4,5] que reforçam a necessidade de se viabilizar a introdução deste combustível na matriz energética brasileira:

- *Aspecto Ambiental* - O gás carbônico liberado durante a combustão do biodiesel nos motores poderia ser reabsorvido durante a fase de crescimento das próprias plantas oleaginosas utilizadas para a obtenção dos óleos vegetais, favorecendo a fixação do carbono atmosférico como matéria orgânica, diminuindo o teor de gás carbônico (CO_2) na atmosfera e reduzindo o aquecimento global. Dessa forma, o biodiesel possibilitaria para o Brasil o atendimento dos compromissos firmados no âmbito do Protocolo de Kyoto sobre redução de emissões de gases que provocam efeito estufa.
- *Aspecto Tecnológico* – O uso comercial do biodiesel promoverá o aprimoramento de tecnologias, fortalecendo a indústria nacional de bens e serviços. Além disso, não haveria a necessidade de adaptação dos motores do ciclo diesel com injeção direta de combustível, sendo que a utilização do biodiesel (especificado dentro das normas de qualidade para o biodiesel) puro ou misturado com o diesel mineral melhoraria o desempenho dos motores onde fosse empregado.
- *Aspecto Social* - A utilização comercial do biodiesel no Brasil considera a diversidade de oleaginosas existente em cada região, possibilitando o melhor aproveitamento do solo disponível no país. O PROBIODIESEL com o objetivo de promover a inclusão social criou instrumentos políticos como: regimes tributários diferenciados com base na região de plantio, do tipo de oleaginosa e da categoria

de produção (familiar ou industrial); e o Selo Combustível Social, que concederá benefícios fiscais ao produtor industrial que adquirir matéria-prima de agricultores familiares. Estudos desenvolvidos pelo Governo Federal mostraram que a cada 1% de substituição do óleo diesel mineral por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar poderiam ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo. Admitindo-se que para 1 emprego gerado no campo são gerados 3 empregos na cidade, seriam criados, então, 180 mil empregos.

- *Aspecto Econômico* - O uso comercial do biodiesel, a partir da mistura chamada B2 (2% de biodiesel misturado ao diesel mineral), é capaz de gerar um grande mercado interno potencial, possibilitando ganhos à balança comercial com a redução das importações de petróleo. E com o início da produção comercial, o Brasil teria a oportunidade de se tornar exportador de biodiesel para os países da União Européia, que possuem de biocombustíveis. O biodiesel poderia também ser utilizado para a geração e abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas e dependentes de geradores movidos a óleo diesel mineral, sendo que essas comunidades poderiam aproveitar as oleaginosas locais para a produção do biodiesel. Assim, proporcionaria geração de renda, com mais empregos no campo e na indústria a partir do plantio das matérias-primas, da assistência técnica rural, da montagem e operação das plantas industriais para produção, transporte e distribuição do biocombustível.

Características técnicas de obtenção, como a transesterificação ser completa e o produto final (ésteres) não conter senão traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação, são imprescindíveis para o biodiesel ser considerado um combustível de manuseio seguro e alta qualidade, que quando empregado em veículos geraria uma queima mais limpa sem grandes riscos de corrosão dos motores e entupimento de filtros e bicos injetores.

1.3 ÓLEO DE ANDIROBA

Diversos óleos vegetais (colza, soja, dendê, girassol, amendoim) têm sido testados em transesterificações com metanol ou etanol e apresentaram sucesso na produção de biodiesel[19-21].

Seguindo a tendência de regionalização da produção, encontramos na América do Sul diversas fontes de óleos vegetais provenientes de sementes como a Castanha-do-pará, babaçu e carnaúba. O termo andiroba provém da língua indígena ("landi", óleo e "rob", amargo) e denomina as árvores das espécies *Carapa guianensis* e *Carapa procera* que pertencem a mesma família que o mogno (Meliaceae). A andiroba é uma árvore de grande porte (atinge 30 m de altura), sendo encontrada no Brasil em toda a região amazônica[22].

A andiroba começa a frutificar 10 anos após o plantio, durante os meses de março a abril, com cada fruto contendo de 4 a 6 sementes[23]. Uma árvore de andiroba é capaz de produzir de 180 a 200 kg / ano de sementes que contêm, aproximadamente, 60% de óleo em massa[24-26].

O óleo que é extraído das sementes possui cor amarelo-claro transparente, solidifica em temperaturas inferiores a 25℃ com co nsistência parecida com a vaselina, tem sabor amargo, e rancifica rapidamente após a extração das sementes pelo processo artesanal, sendo considerado impróprio para a alimentação. Entretanto, é muito usado na medicina indígena como anti-reumático, antiinflamatório e cicatrizante. É usado também na fabricação de velas repelentes contra insetos, sabonetes e cosméticos.

As sementes, geralmente, são coletadas ao redor das árvores, ainda dentro dos frutos, durante os meses de abril a junho. Depois de coletadas, as sementes devem ser conservadas com um teor de água[25] acima de 20%. Por isso, para evitar a desidratação das mesmas, o armazenamento é feito em câmaras úmidas (25℃ e 60% de umidade relativa) dentro de sacos plásticos finos.

A extração do óleo de andiroba das sementes é realizada por 2 métodos distintos[22,23,25]:

1. *Método artesanal* – processo usado pelas comunidades indígenas e caboclas que consiste em cozinhar as sementes frescas em água por 2 às 3h, em seguida, colocá-las em descanso na sombra por algumas semanas. Ao iniciar o processo de desprendimento do óleo, as sementes são descascadas e amassadas. A massa obtida da semente é então colocada sob o sol numa calha inclinada para que o óleo escorra gradativamente. O rendimento do processo artesanal é estimado em 4%, ou seja, 40 g de óleo / Kg de semente, sendo que o preço médio de venda em estabelecimentos varejistas da Amazônia situa-se em torno de R$ 8,00 / litro de óleo.

2. *Método industrial* – consiste em quebrar as sementes em pedaços cada vez menores e colocá-los numa estufa a 60 - 70°C. Depois, o material é prensado sob 90°C. O rendimento industrial alcança o dobro do artesanal, 8% (80 g de óleo / Kg de semente). E o óleo produzido industrialmente chega a ser vendido em supermercados como cosmético (óleo para banho) por até R$ 70 o frasco com 140 mL.

Segundo Leite *et al*[27] o óleo de andiroba apresenta também como característica semelhanças físico-químicas com os óleos tradicionalmente usados como aditivos de lubrificantes e de óleo de corte de metais, tornando-o um potencial substituto de óleos minerais, vegetais ou gorduras animais (*Tabela 1*).

Tabela 2: Propriedades de interesse industrial de alguns óleos vegetais e gorduras animais.

Óleo	Propriedades		
	Densidade a 15°C (g / cm^3)	**Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)**	**Poder calorífico médio (cal / g)**
Soja	*0,9244*	*10,7501*	*9464,25*
Algodão	*0,9214*	*10,7013*	*9485,75*
Aves	*0,9176*	*10,6527*	*9513,25*
Mocotó	*0,9124*	*10,6769*	*9535,33*
Andiroba	*0,9147*	*10,5802*	*9531,51*

1.4 VIAS CATALÍTICAS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COM ÁLCOOL

A reciclagem de óleos vegetais com alto índice de acidez (como os utilizados em frituras) transesterificando-os via catálise básica para a obtenção de ésteres alquílicos pode apresentar alguns problemas que levariam à necessidade de um pré-tratamento para baixar a acidez, pois uma grande quantidade de ácidos graxos "livres" nesses óleos neutralizaria o catalisador básico, formando sabão e emulsões, prejudicando assim, a separação dos ésteres e da glicerina.

Dessa forma, seria mais viável a utilização de catalisadores ácidos (como o ácido sulfônico, ácido clorídrico e o ácido sulfúrico) que permitem a obtenção de elevados rendimentos em ésteres alquílicos, sem a necessidade de um pré-tratamento. No entanto, a catálise ácida possui o inconveniente de exigir altas temperaturas, de requerer uma alta razão molar álcool / óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese[28].

O mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol via catálise ácida[29] por ácidos de Brönsted está representado pela *Figura 2*:

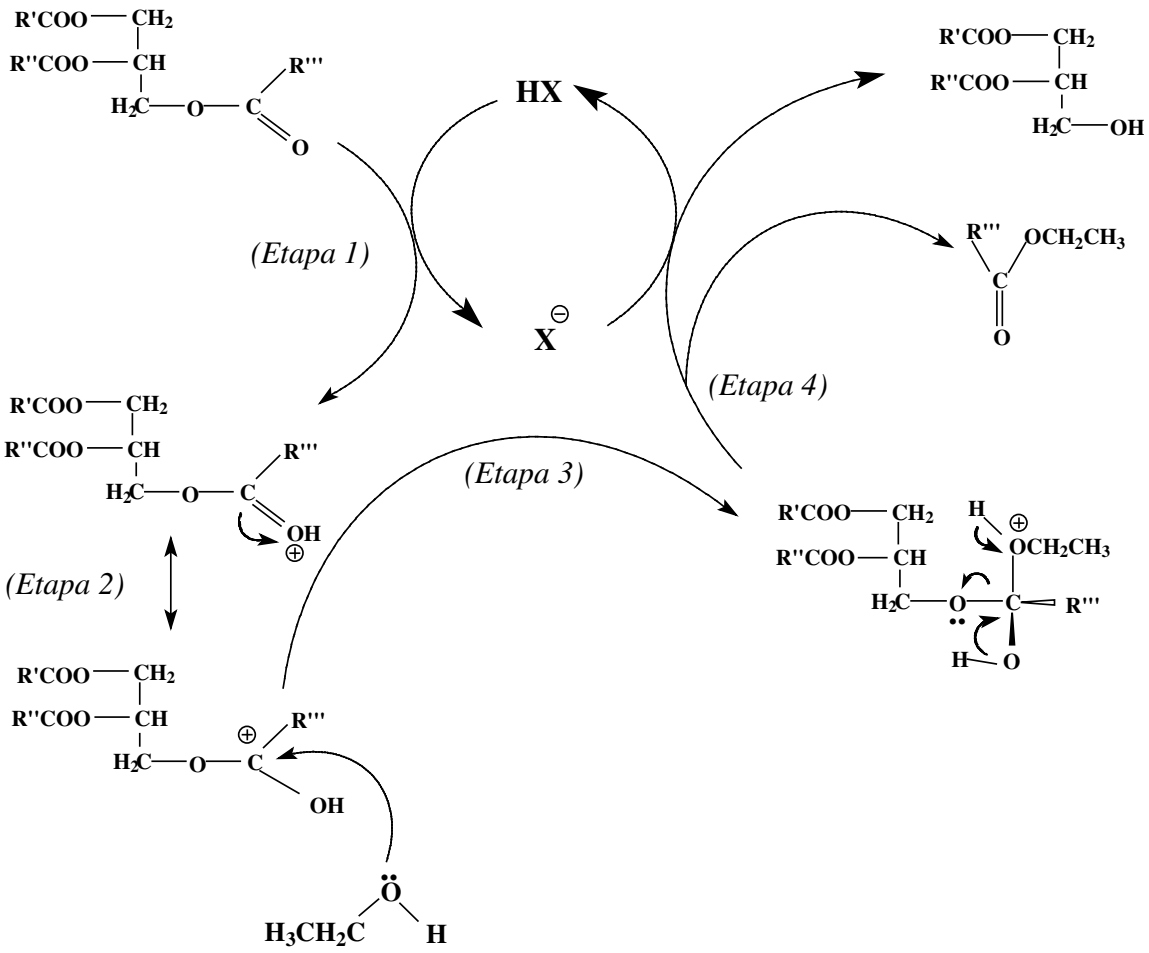


Figura 31: Representação mecanística das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se a catálise ácida. R', R'', R''', grupos alquila; HX, ácido prótico (catalisador).

A *Etapa 1* representa a protonação da carbonila do éster gerando uma espécie com estrutura ressonante (*Etapa 2*). O carbocátion formado sofre um ataque nucleofílico do etanol, gerando um intermediário tetraédrico (*Etapa 3*). Um rearranjo do intermediário tetraédrico permite a formação da primeira molécula de éster etílico e a regeneração do catalisador (*Etapa 4*) que então poderá reagir com uma segunda molécula de mono ou diglicerídeo, que quando gerados retornam ao ciclo como substratos. Ao final, tem-se a mistura de ésteres etílicos e glicerina.

De acordo com o mecanismo apresentado, verifica-se a necessidade de um meio anidro na catálise ácida, pois a presença de água no meio reacional pode

provocar a hidrólise dos triglicerídeos e, consequentemente, a formação competitiva de ácidos carboxílicos, diminuindo o rendimento em ésteres etílicos.

A catálise básica também apresenta como desvantagem a necessidade de um meio reacional muito mais anidro que a catálise ácida para evitar a formação de emulsões nas transesterificações de óleos vegetais. Mas apesar disso, as reações utilizando-se catalisadores básicos são cineticamente favorecida em relação as que usam catalisadores ácidos, e requerem uma menor razão molar álcool / óleo, podendo ser efetuadas à temperatura ambiente[28] (embora, a temperatura de refluxo do álcool empregado forneça maiores velocidades de reação). Outra vantagem é que a catálise básica processa-se sob condições operacionais mais brandas, tornando o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Esses parâmetros tornaram a transesterificação de óleos vegetais via catálise básica mais interessante nos processos industriais[30].

O mecanismo de transesterificação de um óleo vegetal com etanol em meio básico está representado na *Figura 3*:

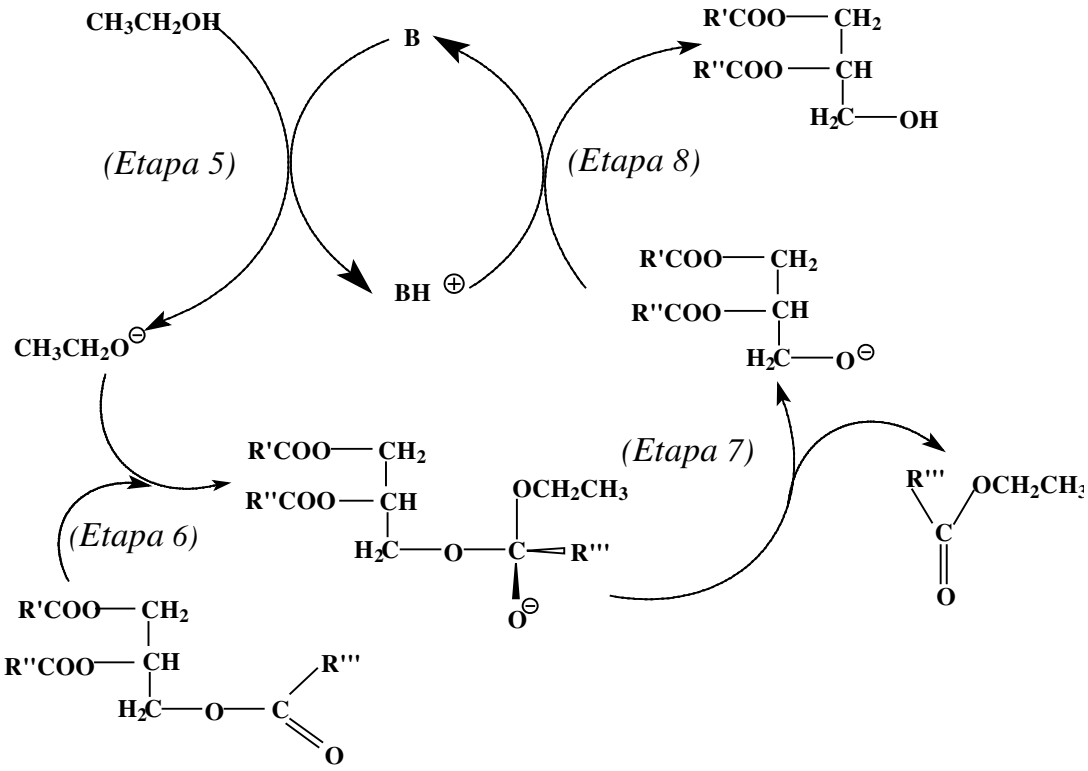


Figura 32: Representação mecanística das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se a catálise básica. R', R'', R''', grupos alquila; B, base (catalisador).

A primeira etapa do processo (*Etapa 5*) consiste na reação da base com etanol, formando o ânion $CH_3CH_2O^-$ e o catalisador protonado; a seguir, há o ataque nucleofílico do grupo etóxido ao carbono carboxílico de um dos fragmentos éster do triglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico (*Etapa 6*); este se rearranja para formar a primeira molécula de éster etílico e o ânion correspondente do diglicerídeo (*Etapa 7*); o catalisador é regenerado de acordo com a *Etapa 8*, podendo então reagir com uma segunda molécula de etanol, iniciando mais um ciclo de reação. Neste segundo ciclo, o substrato passa a ser o diglicerídeo e, no terceiro, o monoglicerídeo. Ao final, tem-se a mistura de ésteres etílicos e glicerina.

1.5 CATALISADORES BÁSICOS

Dentre os principais catalisadores básicos empregados, temos os alcóxidos, carbonatos e os hidróxidos de sódio ou potássio.

Os alcóxidos metálicos são bastante ativos e em proporções baixas fornecem rendimentos em ésteres alquílicos de até 98%. Mas como desvantagem requerem condições rigorosamente anidras para que não ocorra a sua hidrólise.

Os hidróxidos alcalinos (NaOH ou KOH) apesar de serem mais baratos que os alcóxidos metálicos, são menos reativos, sendo capazes de fornecer rendimentos elevados se houver acréscimo nas quantidades adicionadas do catalisador. Entretanto, a utilização de hidróxidos introduz água no meio reacional, o que provocaria a hidrólise dos ésteres formados diminuindo o rendimento em ésteres alquílicos[31] e interferindo consideravelmente na separação da glicerina, devido à formação de emulsões (*Figuras 4 e 5*).

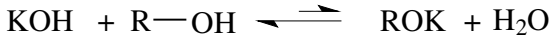


Figura 33: Reação do hidróxido de potássio com álcoois, com conseqüente introdução de água no meio reacional da transesterificação de óleos vegetais.

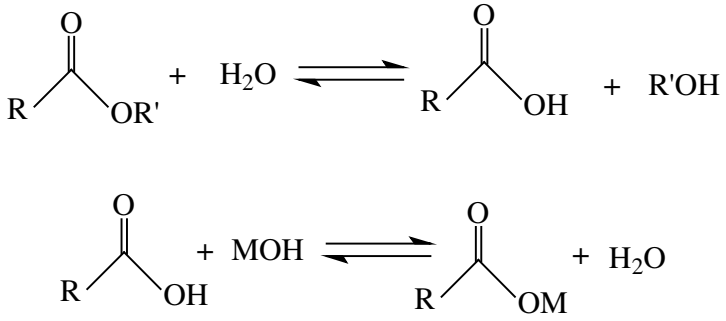


Figura 34: Saponificação de ésteres.

Com o intuito de abrandar as condições reacionais, uma série de bases orgânicas não-iônicas tem sido desenvolvida para atuarem como catalisadores básicos. Essas bases são caracterizadas por apresentar afinidade preferencial por prótons, devido a fatores inerentes às suas estruturas moleculares, como impedimento estérico e efeito mesomérico[32-34].

As guanidinas (*Figura 6*) são compostos que atuam como catalisadores básicos na transesterificação de óleos vegetais, apresentando bons resultados na obtenção de ésteres alquílicos, com a grande vantagem de não produzir emulsões, mesmo se a reação não for completa ou se o óleo usado não for refinado, permitindo uma fácil separação da glicerina[35].

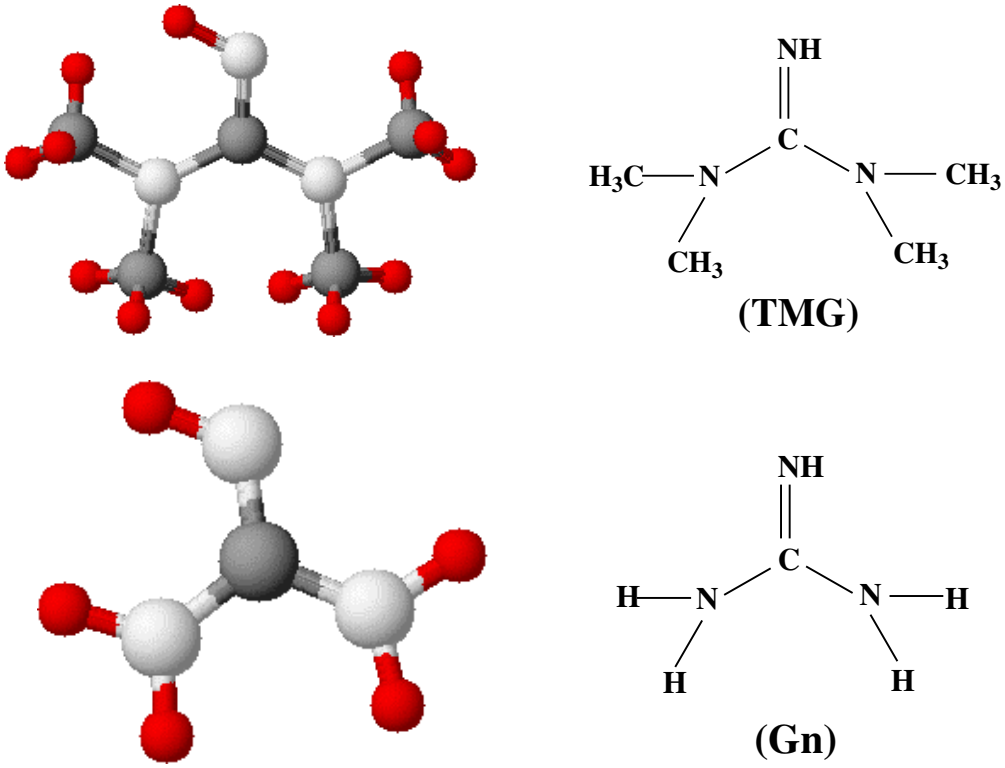


Figura 35: Estruturas moleculares da 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) e da guanidina não-substituída (Gn).

1.6 ÁLCOOIS PRIMÁRIOS

O metanol e o etanol são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial e seus usos nas reações de transesterificação têm sido freqüentes[36]. A utilização de metanol nas transesterificações de óleos vegetais apresenta como vantagens: o fato do metanol comercial ser mais facilmente obtido com baixo teor de água que o etanol; a rota industrial metílica ser um processo que utiliza menores equipamentos e tem um menor consumo energético, sendo mais econômica e com maior produtividade se comparada nas mesmas condições à rota etílica; de obterem-se rendimentos em ésteres numa maior velocidade reacional e com menor consumo de álcool; de no decorrer da reação haver a espontânea separação dos ésteres metílicos da glicerina[3].

Mas a rota metílica possui as desvantagens do metanol que, embora possa também ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente obtido de fontes fósseis, sendo que, uma eventual alta na demanda por metanol não poderia ser prontamente suprida pelo atual ritmo da produção industrial brasileira. Além disso, o metanol é um reagente de alta toxicidade[37].

O etanol apresenta como desvantagem possuir uma cadeia mais longa que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina, prejudicando a separação de fases. Entretanto, por possuírem um carbono a mais na molécula, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano otimizando a combustão nos motores diesel. Um outro inconveniente do etanol é a presença de um maior teor em água, fato prejudicial para o processo de transesterificação, mas que pode ser evitado utilizando-se etanol anidro, cujo processo produtivo industrial brasileiro já está bastante consolidado[3]. Mas, as grandes vantagens do etanol para o Brasil são, além do fato de ser menos tóxico que o metanol, o de ser um combustível renovável produzido a preços competitivos.

É importante salientar que diferentemente dos ésteres metílicos, os ésteres etílicos são de considerável importância estratégica, pois são oriundos da biomassa (óleos vegetais e etanol de cana-de-açúcar), o que poderia garantir a auto-

sustentabilidade com relevância ambiental positiva a um programa de desenvolvimento sócio-econômico.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O objetivo deste projeto foi estudar a obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol via catálise básica, comparando-a com as transesterificações dos óleos de soja e de milho, trabalhando-se sob três condições experimentais:

- PARTE I – Variando-se a porcentagem molar dos catalisadores KOH e TMG nas transesterificações dos óleos de andiroba e soja com a razão molar óleo / etanol 1:9.

- PARTE II – Fixando-se a porcentagem molar dos catalisadores KOH, TMG e Gn (guanidina livre) em 9,0 mol % nas transesterificações dos óleos de andiroba, soja e milho com a razão molar óleo / etanol 1:9.

- PARTE III – Variando-se a razão molar óleo / etanol de 1:9 para 1:6 em transesterificações com o óleo de andiroba neutralizado, usando–se como catalisadores KOH e Gn na concentração de 3,0 mol %.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

A composição química dos óleos em ácidos graxos foi determinada fazendo-se a transesterificação do óleo vegetal com metanol, e identificando-se quali-quantativamente por cromatografia gasosa os ésteres metílicos purificados resultantes do processo. Foi utilizado o método Ce 2-66 da AOCS[38] para a análise dos ésteres obtidos.

Reagentes:

- *Reagente de saponificação* – solução de KOH 0,5 mol.L^{-1} em metanol anidro.
- *Reagente de esterificação* – solução contendo 20 g de NH_4Cl + 600 mL de metanol anidro + 30 mL de H_2SO_4 concentrado.
- *Solução salina* - solução aquosa saturada de NaCl.
- Éter de petróleo (ECIBRA®).

Condições de análise:

Foi utilizado para a análise dos ésteres metílicos o cromatógrafo a gás CGC Agilent-6850 séries GC SYSTEM acoplado a um detector de ionização de chama, FID (*flame ionization detector*) e a um integrador. As dimensões da coluna capilar DB-23 Agilent (50% cianopropil / metilpolisiloxano) foram: 60 m de comprimento; diâmetro interno de 0,25 mm; e 0,25 µm de espessura do filme líquido. As condições de operação do cromatógrafo estão mostradas na *Tabela 2*:

Tabela 2: Condições de operação do cromatógrafo.

Parâmetro	Valor
Fluxo coluna	1,00 mL / min
Velocidade linear	24 cm / s
Temperatura do detector	280 ºC
Temperatura do injetor	250 ºC
Temperatura do forno	110 ℃ – 5 min; 110 – 215℃ (5 ℃ / min); 215 ℃ – 24 min
Gás de arraste	Hélio (99,95 %)
Volume injetado	1,0 µL

Procedimento:

Pesou-se em torno de 50 mg da amostra em um tubo de ensaio com tampa. Adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação, agitou-se vigorosamente o tubo e aqueceu-o em água fervente por 5 min. Esfriou-se o tubo, e adicionou-se 5 mL do reagente de esterificação, agitou-se vigorosamente o tubo e aqueceu-o novamente em água fervente por 5 min. Esfriou-se o tubo e adicionou-se 4 mL de solução salina e 5 mL de éter de petróleo, agitando-se vigorosamente. Deixou-se o tubo em repouso até separação completa de fases, sendo a fase superior a que contém os ésteres metílicos. Retirou-se uma alíquota da fase superior que foi injetada no cromatógrafo. O mesmo procedimento foi adotado para o óleo de mostarda (óleo de referência) cujo teor em ésteres já era conhecido.

Cálculos:

Comparando-se o tempo de retenção (t_R) dos ésteres de cada óleo com o tempo de retenção (t_R) dos ésteres do óleo de mostarda (analisado sob as mesmas condições operacionais) foi possível identificar a composição percentual de cada óleo vegetal. Utilizando-se da *Equação 1* obtêm-se a massa molar média[30] (MMM) dos ésteres metílicos oriundos da transesterificação dos óleos vegetais*:*

$$MMM_{\text{dos ésteres metílicos}} = \frac{\Sigma\,[\,(A_i) \times (\,MM_i)]}{\Sigma\,(A_i)} \qquad \textit{(Equação 1)}$$

Onde:

- A_i *= Teor em porcentagem do éster i.*
- MM_i *= Massa molar do éster i (g / mol).*

A massa molar (MM) do óleo vegetal pode ser calculada através da *Equação 2*:

$$MM_{\text{óleo vegetal}} = [\,(3 \times MMM_{\text{dos ésteres metílicos}}) - 4\,] \qquad \textit{(Equação 2)}$$

3.2 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo é uma medida da insaturação de óleos e gorduras, sendo expresso em centigramas de iodo absorvido por grama de amostra (% iodo absorvido). Foi utilizado o método Cd 1-25 da AOCS[38] para determinar o grau de insaturação dos óleos vegetais refinados.

Reagentes:

- Tetracloreto de carbono (PLANTA PILOTO DO IQ/UNICAMP).
- Solução aquosa de iodeto de potássio 10%.
- Solução aquosa indicadora de amido.
- Solução de Wijs – solução de iodo/cloro dissolvido em solução de ácido acético glacial/ tetracloreto de carbono (QEEL®).
- Solução padronizada de tiossulfato de sódio 0,05 mol.L^{-1}.

Procedimento:

Dissolveu-se uma amostra de óleo de refinado em 15 mL de tetracloreto de carbono e, sob agitação, adicionou-se 25 mL de solução de Wijs. A solução foi tampada e guardada ao abrigo da luz na temperatura de 20°C. Após 30 min adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio 10% e 100 mL de água destilada.

Titulou-se a amostra com uma solução padronizada de tiossulfato de sódio 0,05 mol.L^{-1} sob agitação magnética constante até que a coloração inicial castanha passasse para amarelo esverdeado. Nesse momento, interrompeu-se a titulação e adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido. Reiniciou-se a titulação até que a coloração azul índigo da solução desaparecesse. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições[39].

Cálculo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12{,}69 \times M \times (B - S)}{\text{Massa da amostra (g)}} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

- *B = Volume de tiossulfato gasto na titulação do branco (mL).*
- *S = Volume de tiossulfato gasto na titulação da amostra (mL).*
- *M = Molaridade da solução de tiossulfato de sódio (0,05 mol.L^{-1})*

3.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de óleo. Foi utilizado o método Cd 3a-63 da AOCS[38] para determinar o grau de acidez dos óleos vegetais refinados.

Reagentes:

- Mistura de solventes isopropanol / tolueno (50% v/v).
- Solução indicadora de fenolftaleína 1% em isopropanol.
- Solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol.L^{-1}.

Procedimento:

Inicialmente, neutralizou-se a solução de solventes titulando-a com hidróxido de potássio usando fenolftaleína como indicador.

Dissolveu-se uma amostra de óleo refinado em 125 mL da mistura de solventes neutralizada. Adicionaram-se algumas gotas de fenolftaleína e titulou-se a solução com hidróxido de potássio 0,1 mol.L^{-1}, sob agitação magnética constante. O ponto final da titulação correspondeu ao aparecimento de uma coloração levemente rosa que persistiu por 30 segundos. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

Cálculos:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 \times M \times V}{\text{Massa do óleo (g)}} \qquad \textit{(Equação 4)}$$

Onde:

- *M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio (0,1 mol.L^{-1}).*
- *V = Volume da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra de óleo (mL).*

A porcentagem de acidez[40] em ácido oléico foi obtida através da *Equação 5*:

$$\% \text{ Acidez} = 0,503 \times \text{Índice de acidez} \qquad \textit{(Equação 5)}$$

3.4 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação é a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de amostra de óleo. Foi utilizado o método Tl 1a-64 da AOCS[38] para determinar índice de saponificação dos óleos vegetais refinados.

Reagentes:

- Solução de hidróxido de potássio 0,5 mol.L^{-1} em etanol.
- Solução indicadora de fenolftaleína 1% em etanol.
- Solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 mol.L^{-1}.

Procedimento:

A uma determinada massa de óleo foram adicionados 50 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 mol.L^{-1}. Aqueceu-se a mistura a 70°C num banho de silicone sob refluxo e agitação magnética constante até completa saponificação da amostra. Após 2h, o sistema foi resfriado e titulou-se a mistura com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L^{-1} usando-se fenolftaleína como indicador. O ponto final da titulação correspondeu ao desaparecimento da coloração rosa. O

mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

Cálculos:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{56{,}1 \times M \times (V_2 - V_1)}{\text{Massa do óleo (g)}} \qquad \textit{(Equação 6)}$$

Onde:

- *M = Molaridade da solução padronizada de ácido clorídrico (0,5 mol.L^{-1}).*
- *V_1 = Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra de óleo (mL).*
- *V_2 = Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL).*

Caso os triglicerídeos contenham ácidos graxos livres, então o índice de saponificação (IS) deverá ser corrigido considerando-se o índice de acidez (IA) do óleo[40] conforme mostra a *Equação 7:*

$$\text{Índice de saponificação do óleo neutro} = \frac{56108 \times \text{IS da mistura "óleo / ácidos livres"}}{56108 + 12{,}56 \times \text{IA da mistura "óleo / ácidos livres"}} \qquad \textit{(Equação 7)}$$

3.5 TEOR DE UMIDADE

A quantidade de água existente nos óleos vegetais foi determinada baseando-se no método de Karl Fischer Ca 2e-84 da AOCS[38].

Reagentes:

- Reagente de Karl Fischer (QEEL®) que consiste numa solução de piridina / iodo / dióxido de enxofre em metanol.
- Clorofórmio (99,8%, MERCK®) tratado com sulfato de sódio anidro.

Aparelhagem:

- Potenciômetro digital TITROLINE ALPHA-SCHOTT® acoplado a um eletrodo de platina apropriado para a determinação do teor de umidade pelo método de Karl Fischer.
- Seringas descartáveis de 5 mL.

Procedimento:

Antes de iniciar a determinação, toda vidraria foi secada em estufa a 120°C.

Com o auxílio de uma seringa pesou-se por diferença uma quantidade da amostra de óleo transferindo-a para o vaso de titulação do potenciômetro. Adicionaram-se 10 mL de clorofórmio sob agitação magnética constante e iniciou-se a titulação com o reagente de Karl Fischer. O ponto final da titulação foi dado pela variação brusca da corrente elétrica.

A calibração da solução titulante para a determinação do equivalente em água do reagente de Karl Fischer (E) foi feita de modo similar ao descrito acima usando-se água destilada no lugar do óleo. A determinação foi repetida cinco vezes para cada amostra.

Cálculo:

$$\% H_2O = \frac{100 \times E \times V}{\text{Massa do óleo (g)}} \qquad \textit{(Equação 8)}$$

Onde:

- *E = Equivalente em água do reagente de Karl Fischer (g / mL).*
- *V = Volume da solução de Karl Fischer gasto na titulação da amostra de óleo (mL).*

O etanol (99,5% SYNTH®) utilizado nas transesterificações foi destilado e em seguida foi adicionada uma quantidade de peneira molecular com diâmetro de poro 3 Á (FLUKA CHEMICA®) para a retirada de resquícios d'água[41].

3.6 TESTES CATALÍTICOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Num balão de 3 bocas* de 250 mL, adicionou-se (numa determinada razão molar) óleo vegetal e etanol. Adicionou-se também uma quantidade de catalisador proporcional à massa molar (MM) do óleo vegetal.

PARTE I: foram realizados seis ensaios catalíticos para cada par catalisador-óleo durante 15 min. Em cada ensaio foram realizadas duas séries: uma utilizando-se o hidróxido de potássio (KOH, >85 %, P.A. VETEC®) e a outra utilizando-se a 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG, 99%, ALDRICH®), com a proporção molar desses catalisadores variando de 1,5 a 15,0 mol % do óleo vegetal *(Tabelas 3 e 4)*, e a razão molar óleo / etanol de 1: 9.

** Observação: toda vidraria utilizada nos testes catalíticos foi previamente secada em estufa a 120°C.*

Tabela 3: Reagentes utilizados na Parte I com o óleo de andiroba ‡.

Mol %	KOH	Óleo de andiroba	Etanol
1,5	0,0106 g (0,189 mmol)	10,9 g (12,6 mmol)	5,24 g (114 mmol)
3,0	0,0213 g (0,380 mmol)	10,9 g (12,6 mmol)	5,24 g (114 mmol)
6,0	0,0425 g (0,757 mmol)	10,9 g (12,6 mmol)	5,24 g (114 mmol)
9,0	0,0642 g (1,14 mmol)	10,9 g (12,6 mmol)	5,24 g (114 mmol)
12,0	0,0852 g (1,52 mmol)	10,9 g (12,6 mmol)	5,24 g (114 mmol)
15,0	0,106 g (1,89 mmol)	10,9 g (12,6 mmol)	5,24 g (114 mmol)
Mol %	**TMG**	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
1,5	0,0194 g (0,168 mmol)	9,71 g (11,2 mmol)	4,65 g (101mmol)
3,0	0,0393 g (0,341 mmol)	9,71 g (11,2 mmol)	4,65 g (101mmol)
6,0	0,0774 g (0,672 mmol)	9,71 g (11,2 mmol)	4,65 g (101mmol)
9,0	0,116 g (1,01 mmol)	9,71 g (11,2 mmol)	4,65 g (101mmol)
12,0	0,155 g (1,35 mmol)	9,71 g (11,2 mmol)	4,65 g (101mmol)
15,0	0,193 g (1,68 mmol)	9,71 g (11,2 mmol)	4,65 g (101mmol)

‡ MM do óleo de andiroba = 865,28 g / mol; MM do KOH = 56,11 g / mol; MM do TMG = 115,18 g / mol; MM do etanol = 46,07 g / mol.

Tabela 4: Reagentes utilizados na Parte I com o óleo de soja ‡.

Mol %	KOH	Óleo de soja	Etanol
1,5	0,0116 g (0,207 mmol)	12,1 g (13,8 mmol)	5,70 g (124 mmol)
3,0	0,0233 g (0,415 mmol)	12,1 g (13,8 mmol)	5,70 g (124 mmol)
6,0	0,0465 g (0,829 mmol)	12,1 g (13,8 mmol)	5,70 g (124 mmol)
9,0	0,0700 g (1,25 mmol)	12,1 g (13,8 mmol)	5,70 g (124 mmol)
12,0	0,0930 g (1,66 mmol)	12,1 g (13,8 mmol)	5,70 g (124 mmol)
15,0	0,116 g (2,07 mmol)	12,1 g (13,8 mmol)	5,70 g (124 mmol)
Mol %	**TMG**	**Óleo de soja**	**Etanol**
1,5	0,0196 g (0,170 mmol)	9,94 g (11,3 mmol)	4,70 g (102 mmol)
3,0	0,0394 g (0,342 mmol)	9,94 g (11,3 mmol)	4,70 g (102 mmol)
6,0	0,0784 g (0,681 mmol)	9,94 g (11,3 mmol)	4,70 g (102 mmol)
9,0	0,118 g (1,02 mmol)	9,94 g (11,3 mmol)	4,70 g (102 mmol)
12,0	0,157 g (1,36 mmol)	9,94 g (11,3 mmol)	4,70 g (102 mmol)
15,0	0,196 g (1,70 mmol)	9,94 g (11,3 mmol)	4,70 g (102 mmol)

‡ MM do óleo de soja = 876,90 g / mol.

PARTE II: realizaram-se ensaios com o catalisador na proporção de 9,0 mol %, e com a razão molar óleo / etanol de 1:9. Além dos óleos de andiroba e soja, estudou-se também o comportamento do óleo de milho. Os três óleos vegetais foram transesterificados na presença de três catalisadores: hidróxido de potássio, KOH; 1,1,3,3-tetrametilguanidina, TMG; e guanidina livre obtida a partir do hidrocloreto de guanidina, GnHCl (FISCHER SCIENTIFIC®).

A metodologia utilizada na transesterificação foi similar à utilizada na PARTE I, sofrendo apenas as seguintes modificações:

- A massa do catalisador adicionado foi fixada em 9,0 mol % e acrescida em uma quantidade muito pequena, referente ao que seria neutralizado pela acidez do óleo[42], calculada a partir do IA do mesmo *(Tabelas 5, 6 e 7).*
- O intervalo de retirada das alíquotas foi de 30 s, 1, 2, 3, 6, 9, 12 e 15 min de reação.
- O Pré-tratamento para a ativação da guanidina com etóxido consistindo em:
    1. Secar o GnHCl a vácuo sob aquecimento de 70℃ po r 24h.
    2. Diluir o GnHCl seco numa quantidade de etanol (*solução 1*).
    3. Preparar o etóxido de sódio, com o sódio metálico (MERCK®) numa quantidade equimolar em relação ao GnHCl (*solução 2*).
    4. Adicionar a *solução 2* à *solução 1* sob agitação, adicionando-se também o óleo e levando-se a mistura ao sistema de transesterificação.

Tabela 5: Reagentes da Parte II: reações do óleo de andiroba com KOH, TMG e Gn ‡.

KOH	Óleo de andiroba	Etanol
0,162 g (2,89 mmol)	27,5 g (31,8 mmol)	13,2 g (286 mmol)
TMG	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
0,282 g (2,45 mmol)	23,4 g (27,0 mmol)	11,2 g (243 mmol)
Gn	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
0,378 g (3,96 mmol) de GnHCl + 0,0911 g (3,96 mmol) de sódio metálico	37,7 g (43,6 mmol)	18,1 g (393 mmol)

‡ MM do óleo de milho = 875,50 g / mol; MM do GnHCl = 95,53 g / mol; MM da Gn livre = 59,07 g / mol; MM do sódio metálico = 22,98 g / mol;

Tabela 6: Reagentes da Parte II: reações do óleo de soja com KOH, TMG e Gn.

KOH	Óleo de soja	Etanol
0,152 g (2,71 mmol)	26,2 g (29,9 mmol)	12,4 g (269 mmol)
TMG	**Óleo de soja**	**Etanol**
0,263 g (2,28 mmol)	22,1 g (25,2 mmol)	10,4 g (226 mmol)
Gn	**Óleo de soja**	**Etanol**
0,419 g (4,39 mmol) de GnHCl + 0,101 g (4,39 mmol) de sódio metálico	42,6 g (48,6 mmol)	20,1 g (436 mmol)

Tabela 7: Reagentes da Parte II: reações do óleo de milho com KOH, TMG e Gn.

KOH	Óleo de milho	Etanol
0,182 g (3,24 mmol)	31,3 g (35,7 mmol)	14,8 g (321 mmol)
TMG	**Óleo de milho**	**Etanol**
0,272 g (2,36 mmol)	22,9 g (26,2 mmol)	10,8 g (234 mmol)
Gn	**Óleo de milho**	**Etanol**
0,337 g (3,53 mmol) de GnHCl + 0,0811 g (3,53 mmol) de sódio metálico	34,0 g (38,8 mmol)	16,1 g (349 mmol)

PARTE III: nessa etapa foi estudada a variação da razão molar óleo / etanol de 1:9 para 1:6. As alíquotas das reações desenvolvidas na PARTE III foram retiradas em intervalos de tempo iguais aos utilizados na PARTE II. O TMG não foi utilizado como catalisador e somente o óleo de andiroba foi transesterificado.

O óleo vegetal foi previamente neutralizado com $NaHCO_3$ antes dos ensaios catalíticos, possibilitando dessa forma que a concentração do catalisador adicionado fosse diminuída para apenas 3,0 mol % (*Tabelas 8 e 9*).

O procedimento para a correção da acidez do óleo de andiroba foi:

1. Pesou-se 300,00 g de óleo de andiroba num balão de 500 mL.
2. Adicionou-se uma quantidade de bicarbonato de sódio $NaHCO_3$ (> 99,7%, P.A., VETEC®).

A mistura de óleo de andiroba e $NaHCO_3$ foi colocada sob agitação magnética constante. Após uma semana, o óleo foi cuidadosamente extraído com éter de petróleo, filtrado em papel de filtro e o solvente evaporado num rotaevaporador.

Tabela 8: Reagentes da Parte III: reações do óleo de andiroba com KOH e Gn, sendo a relação molar de 1:9 óleo / etanol.

KOH	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
0,0604 g (1,08 mmol)	31,0 g (35,8 mmol)	14,8 g (321 mmol)
Gn	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
0,125 g (1,31 mmol) de GnHCl + 0,0302 g (1,31 mmol) de sódio metálico	37,8 g (43,7 mmol)	18,1 g (393 mmol)

Tabela 9: Reagentes da Parte III: reações do óleo de andiroba com KOH e Gn, sendo a relação molar de 1:6 óleo / etanol.

KOH	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
0,0305 g (0,544 mmol)	15,5 g (17,9 mmol)	4,96 g (108 mmol)
Gn	**Óleo de andiroba**	**Etanol**
0,0835 g (0,874 mmol) de GnHCl + 0,0201 g (0,874 mmol) de sódio metálico	25,2 g (29,1 mmol)	8,05 g (175 mmol)

Em todas as reações, a mistura foi aquecida sob refluxo na temperatura de 70ºC, retirando-se pequenas alíquotas nos intervalos especificados em cada parte (*Figura 7*). Posteriormente, as alíquotas foram neutralizadas com ácido acético e extraídas com éter de petróleo (ECIBRA®). A fase orgânica foi lavada com solução

salina diluída e secada com sulfato de magnésio anidro. O solvente orgânico foi evaporado num rotaevaporador e as amostras foram centrifugadas e analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ^{1}H-RMN (espectrômetro VARIAN® modelo GEMINI 2000; freqüência: 300 MHz; solvente: CCl_4; padrão interno: D_2O) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR (filmes sobre janelas de KBr utilizando-se o espectrofotômetro FT-IR NICOLET®, modelo 520, resolução 4 cm^{-1}).

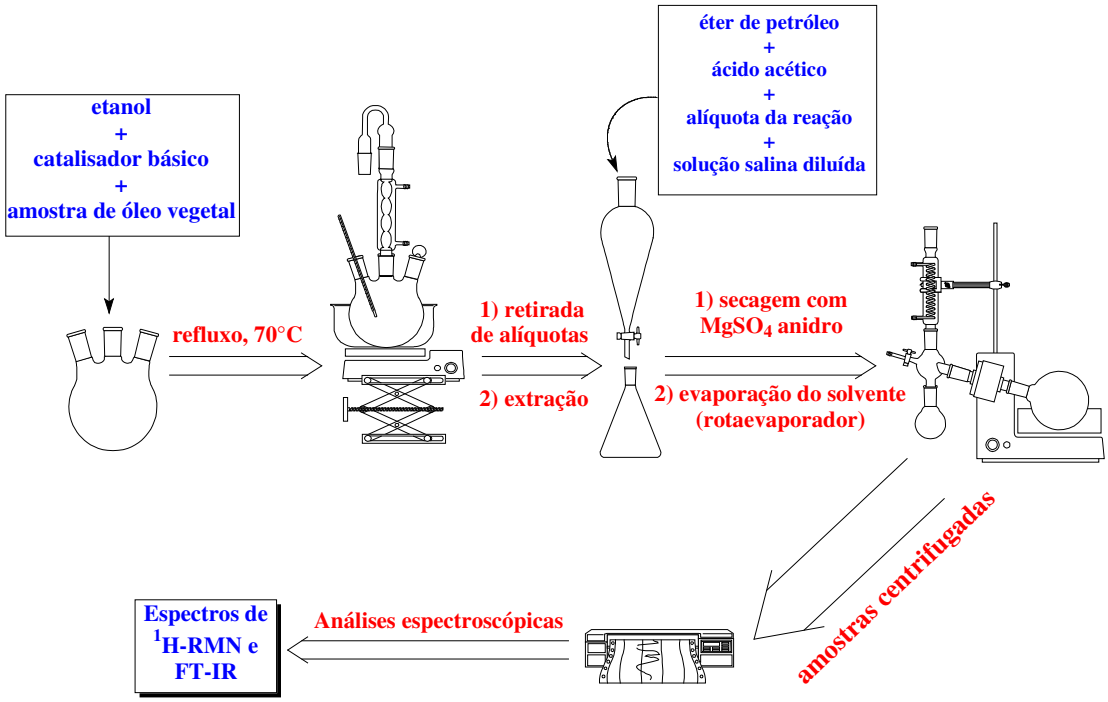


Figura 36: Etapas desenvolvidas durante os testes catalíticos de transesterificação de óleos vegetais.

3.6.1 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^{1}H-RMN)

A quantidade de subprodutos (glicerol, álcool, mono, di e triglicerídeos) presentes no biodiesel após a transesterificação é um importante fator na determinação da qualidade do biocombustível.

As técnicas cromatográficas utilizadas nas análises dos produtos de transesterificações (cromatografia gasosa, CG; cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC) apresentam resultados precisos nas determinações. Mas, como desvantagens: requerem um longo tempo de análise, além de um contínuo controle de fluxo da fase móvel e da temperatura; necessidade de calibração e da utilização de padrões para as análises; e, muitas vezes, de um pré-tratamento das amostras a serem analisadas[43-47].

Schuchardt *et al*. mostraram que, para uma análise quantitativa, os resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de ^{1}H-RMN apresentaram uma boa concordância com os resultados obtidos através das técnicas cromatográficas desde que as integrais dos sinais nos espectros de ^{1}H-RMN fossem feitas com precisão[47].

Assim, resolveu-se monitorar os rendimentos das reações de transesterificação por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ^{1}H-RMN, um método simples, rápido e confiável que consistiu na análise direta dos espectros de ^{1}H-RMN dos produtos das reações, observando-se as proporções relativas dos valores das integrais de três conjuntos de sinais (*Figura 8*):

- O do grupo -CH_2-, em posição α em relação à carboxila que aparece tanto nos espectros das moléculas de mono, di, triglicerídeos do óleo bem como nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos[48,49] dos ácidos graxos.
- Os sinais de dois duplos dubletes na região de δ 4,20-4,50 ppm relativos aos quatro hidrogênios dos dois grupos CH_2 terminais que se acoplam com o hidrogênio do carbono do meio (não simétrico) da cadeia do glicerol.
- E o sinal do quarteto em δ 4,20-4,45 ppm (relativo aos hidrogênios do grupo –OCH_2-), que aparece única e exclusivamente nos espectros das moléculas dos ésteres etílicos.

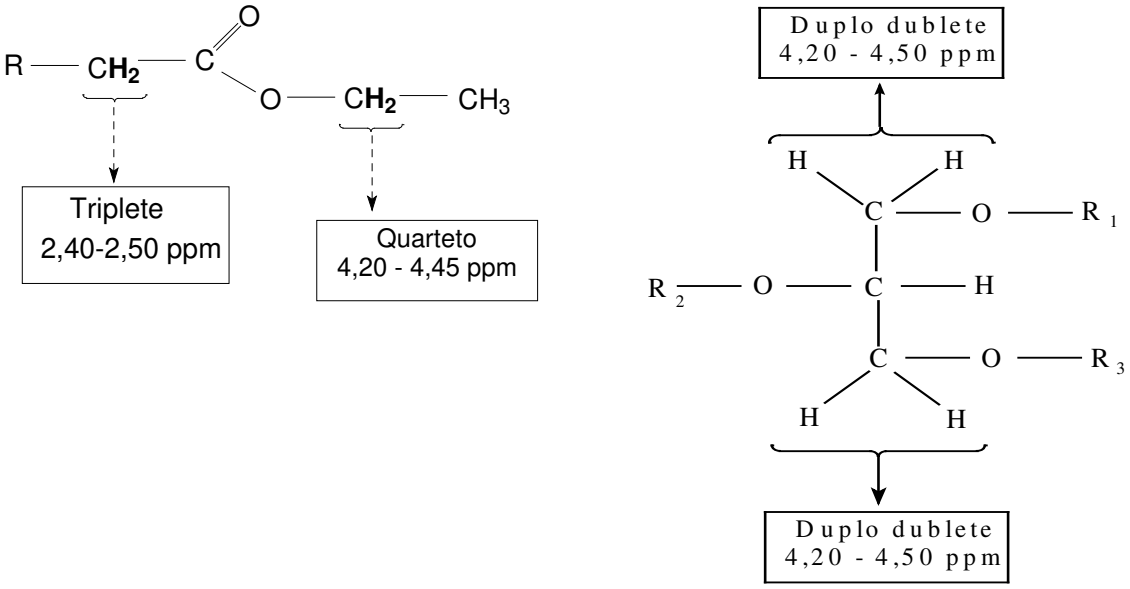


Figura 37: Deslocamento químico, δ (ppm), dos hidrogênios de dois grupos CH_2 presentes nos ésteres etílicos, e dos hidrogênios de dois grupos CH_2 terminais da cadeia do glicerol.

Através da *Equação 9* os rendimentos em ésteres etílicos das transesterificações dos óleos vegetais foram calculados.

$$\% Tee = 100 (A_1 - A_2) / A_3 \qquad \textit{(Equação 9)}$$

Onde:

- *% Tee = Teor em ésteres etílicos.*
- A_1 *= Valor da integral do quarteto.*
- A_2 *= Valor da integral de um duplo dublete.*
- A_3 *= Valor da integral do triplete.*

A subtração $A_1 - A_2$ se fez necessária devido ao fato de haver sobreposição de sinais de um duplo dublete indicativo de glicerídeos ainda presentes nas amostras (assinalado pela letra "*j*" na *Figura 9*) e do quarteto indicativo da presença dos ésteres etílicos (assinalado pela letra "*I* " na *Figura 10*) que aparecem na mesma região do espectro de ^{1}H-RMN (δ 4,20-4,50 ppm).

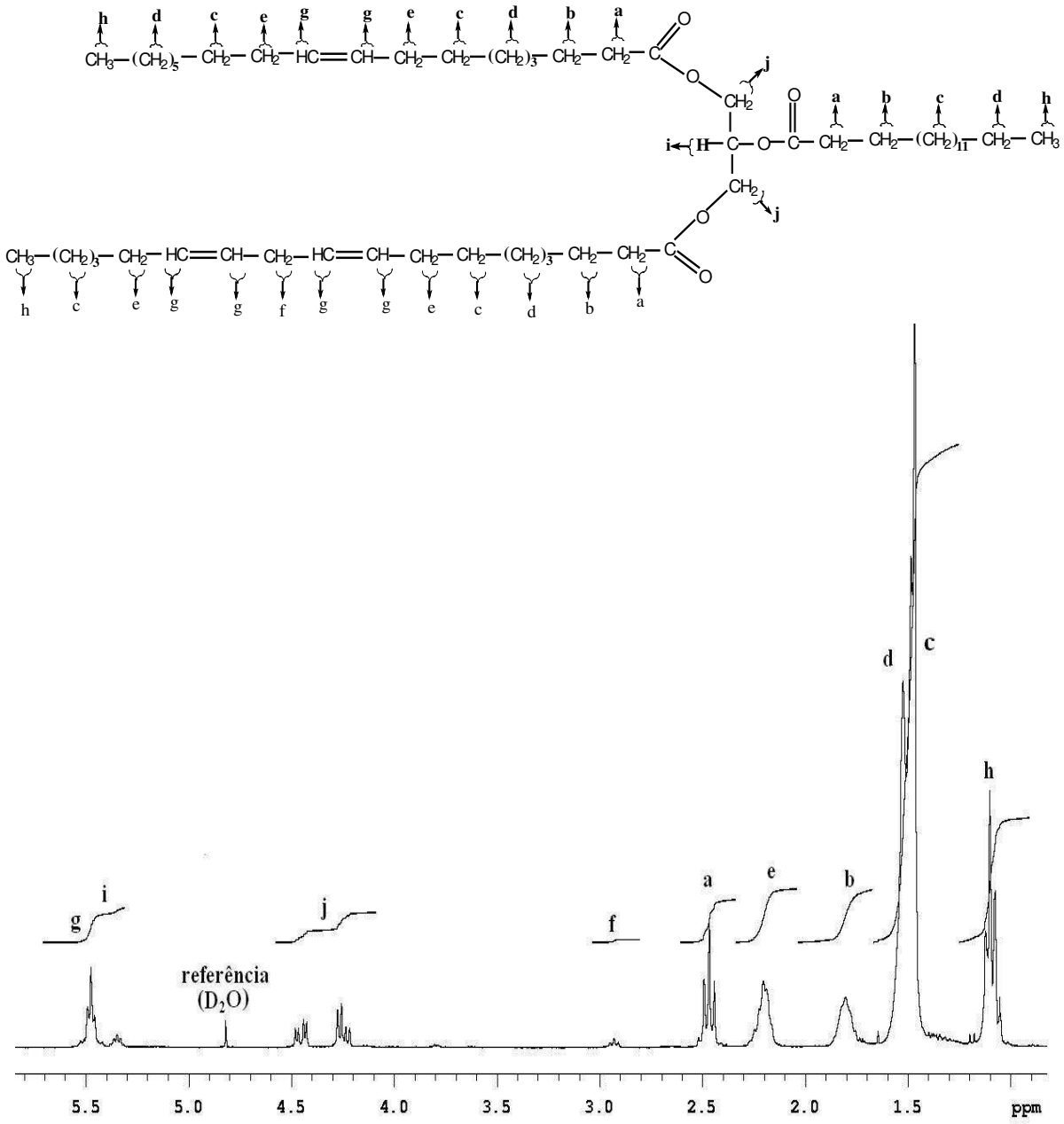


Figura 38: Espectro de ^{1}H-RMN de uma molécula de triglicerídeo constituído pelos ácidos graxos oléico, palmítico e linoléico.

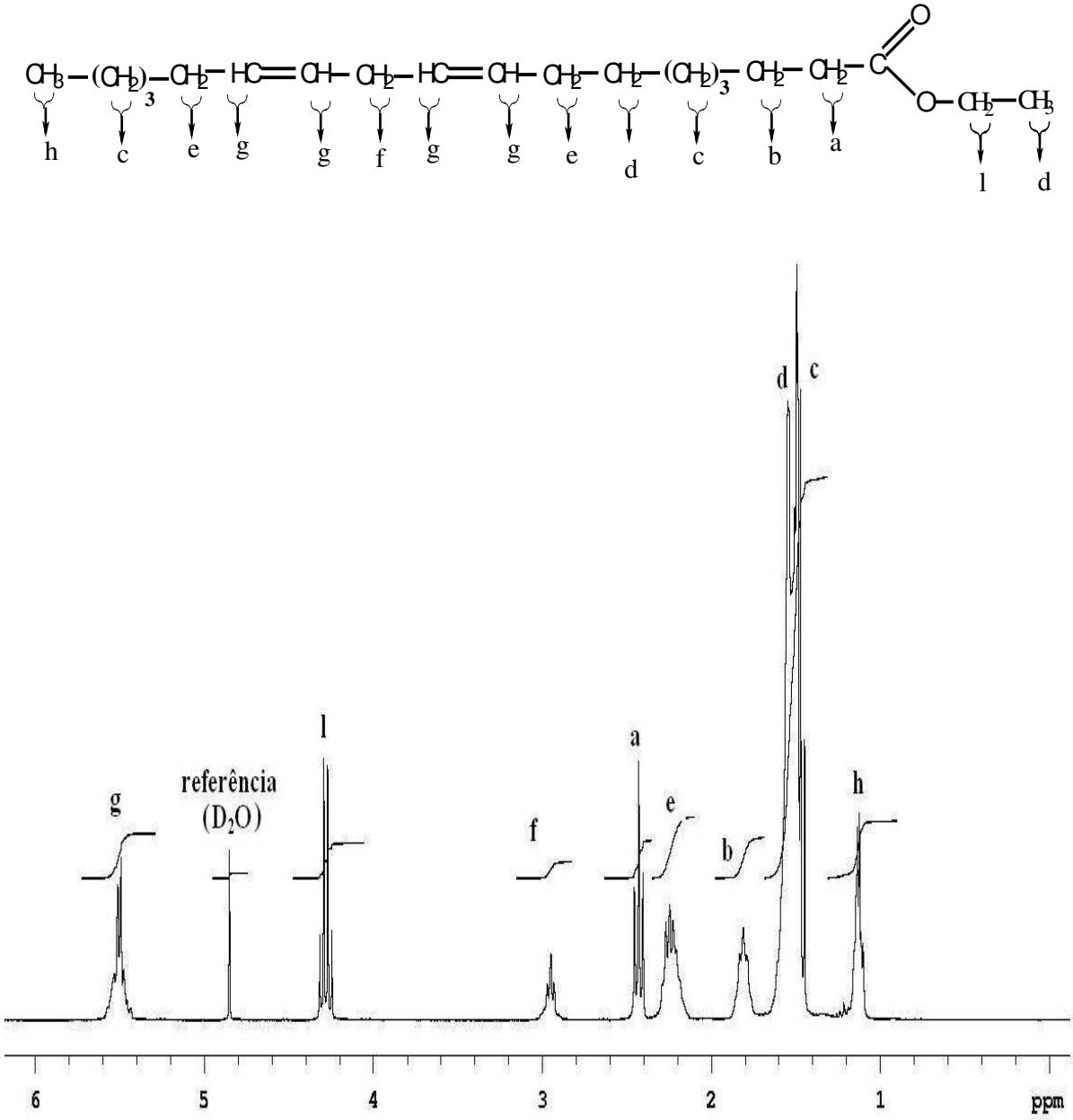


Figura 39: Espectro de ^{1}H-RMN de uma molécula de éster etílico do ácido graxo linoléico, um dos produtos da transesterificação de um óleo vegetal.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS

As amostras de óleos vegetais utilizados foram das seguintes marcas:

- Óleo de andiroba refinado fornecido pela FORMIL QUÍMICA DIVISION FLORABRASIL®.
- Óleo de soja refinado marca SOYA®.
- Óleo de milho refinado marca SALADA®.

Os valores obtidos por cromatografia gasosa (*Figura 11*) para a composição química em ácidos graxos dos óleos vegetais foram concordantes com os dados da literatura para a composição média dos óleos de milho[50, 51], andiroba[51] e soja[10].

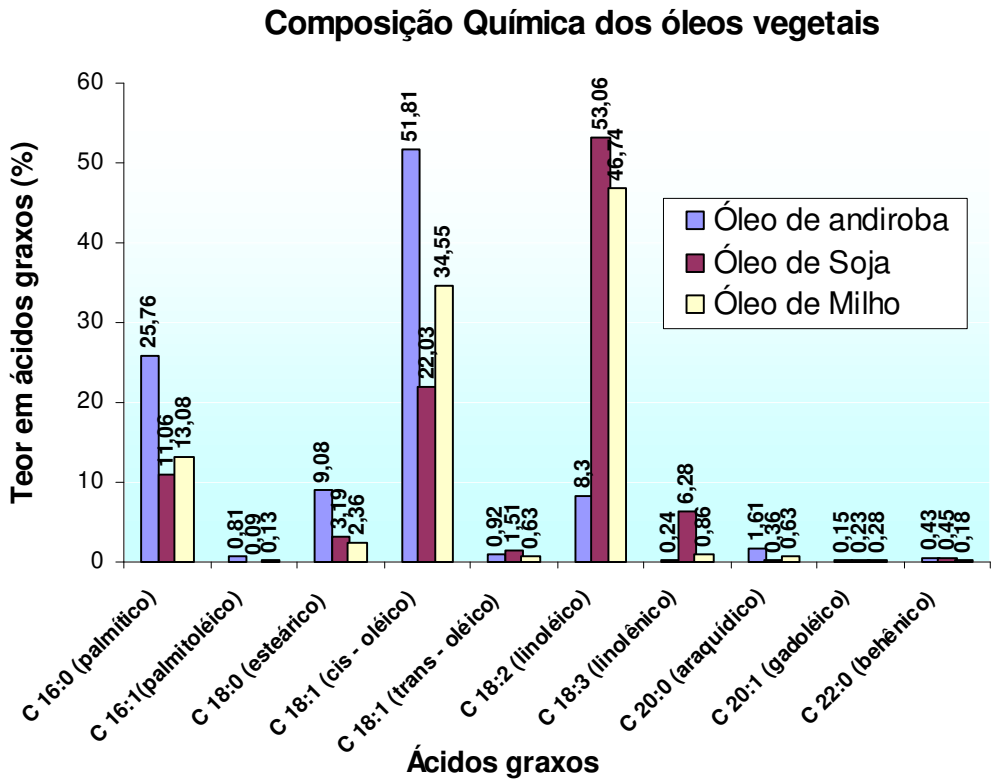


Figura 40: Composição química dos óleos vegetais em ácidos graxos.

Observou-se que os três óleos vegetais apresentaram um alto teor em ácidos graxos insaturados (63% para o óleo de andiroba, 85% para o óleo de soja e 84% para o óleo de milho) e uma composição química baseada principalmente nos seguintes

ácidos graxos: palmítico, esteárico, oléico e linoléico. Sendo que o óleo de soja apresentou também um percentual considerável em ácido linolênico.

A estrutura molecular dos ésteres alquílicos varia segundo as características estruturais dos ácidos graxos dos óleos vegetais precursores do biodiesel. O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético) e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de diminuir também os valores do calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e de ebulição. Mas por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível[8].

A *Tabela 10* apresenta o tempo de retenção e a massa molar de cada éster constituinte dos óleos de andiroba, soja e milho.

Tabela 10: Tempo de retenção e massa molar dos ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação dos óleos vegetais.

Tempo de retenção (min)	Radical ácido do éster metílico[52]	Massa molar do éster (g / mol)[53]
23,539	C 16:0 (palmitato)	270,46
24,086	C 16:1 (palmitoleato)	268,44
26,576	C 18:0 (estereato)	298,51
27,074	C 18:1 (*cis* - oleato)	296,50
27,169	C 18:1 (*trans* - oleato)	296,50
27,935	C 18:2 (linoleato)	294,48
29,095	C 18:3 (linolenato)	292,47
29,914	C 20:0 (araquidato ou eicosanoato)	326,57
30,571	C 20:1 (gadoleato)	318,51
34,389	C 22:0 (behenato ou docosanoato)	354,62

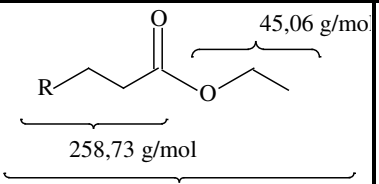
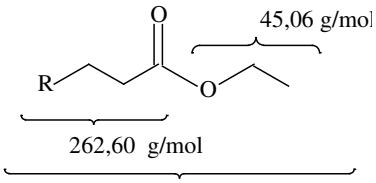
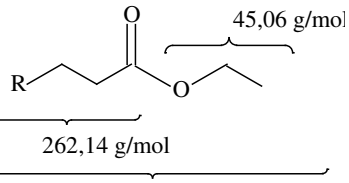
Utilizando-se a composição química de cada óleo e as *Equações 1 e 2*, foi possível calcular a massa molar média (MMM) dos ésteres metílicos e a massa molar (MM) dos óleos vegetais (*Tabela 11*):

Tabela 11: Valores das MMM dos ésteres metílicos e da MM dos óleos vegetais.

Óleo vegetal	MMM dos ésteres metílicos	MM do óleo vegetal
andiroba	289,76 g /mol	865,28 g /mol
soja	293,63 g /mol	876,90 g /mol
milho	293,17 g /mol	875,50 g /mol

Também foi possível calcular as MMM dos ésteres etílicos de cada óleo subtraído-se do valor da MMM dos ésteres metílicos, 31,03 g/mol referente ao metóxido (-OCH_3) e adicionando-se 45,06 g/mol referente ao etóxido (-OCH_2CH_3), como mostrado na *Tabela 12.*

Tabela 12: Massa molar média dos ésteres etílicos oriundos dos óleos vegetais.

Éster etílico do óleo de andiroba	Éster etílico do óleo de soja	Éster etílico do óleo de milho
 258,73 g/mol ***303,79 g/mol***	 262,60 g/mol ***307,66 g/mol***	 262,14 g/mol ***307,20 g/mol***

A massa molar média dos ésteres etílicos é um parâmetro importante para o processo de combustão, pois permite calcular as curvas de destilação nas quais as temperaturas das gotículas do jato de injeção nos motores diesel são definidas[10, 54].

4.2 ÍNDICE DE IODO

A Tabela 13 apresenta o valor da razão molar iodo / óleo, e a Figura 12 o índice de iodo obtido para cada óleo vegetal usado nas transesterificações.

Tabela 13: Razão molar iodo / óleo vegetal.

Óleo vegetal	Razão molar I_2 / óleo vegetal (mol / mol)
Andiroba	1,92
Soja	4,35
Milho	3,82

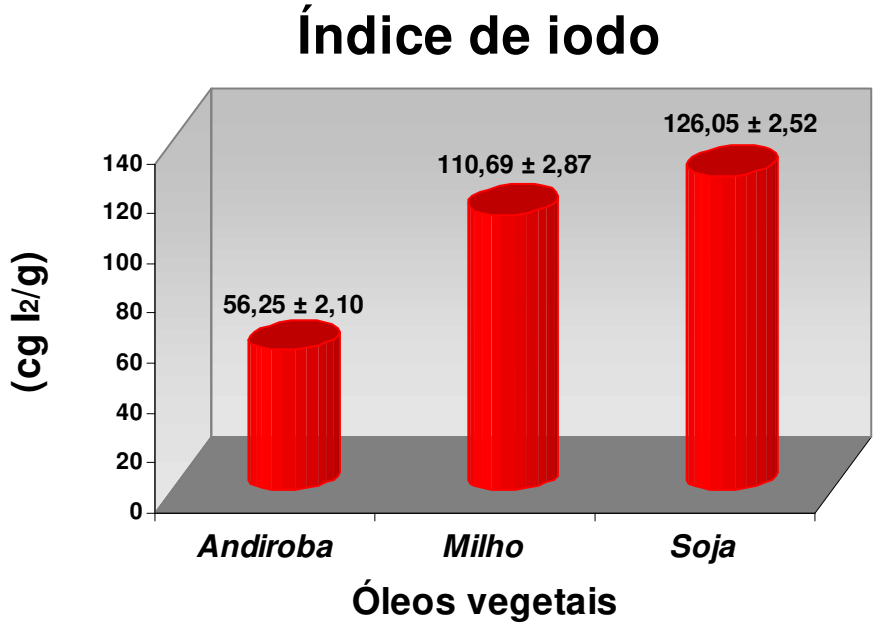


Figura 41: Índice de iodo dos óleos de andiroba, milho e soja.

Os valores do índice de iodo (II) dos óleos vegetais concordaram com os dados de composição química dos mesmos. Observou-se que os óleos de soja e de milho possuíam um maior teor em ésteres insaturados que o óleo de andiroba, cujo II é muito semelhante ao encontrado para o óleo de palma (*Elaies guinensis*), conhecido também como óleo de dendê, que tem um II na faixa de 50-55 cg I_2 / g óleo[55].

O índice de iodo indica o grau de insaturação do óleo. McCormick *et al.*[17] estudaram a correlação entre o índice de iodo, a densidade, o número de cetano e as

emissões de NO_x e de material particulado para o biodiesel. Os resultados desses estudos indicaram que quanto maior for índice de iodo do biodiesel, maior será a densidade e menor será o número de cetano do mesmo. Mostraram também que com o aumento do índice de iodo, aumentam as emissões de NO_x. Já as emissões de material particulado não são alteradas pela variação do número de iodo do biodiesel.

Estudos de Knothe[51] mostraram que quanto maior for o grau de insaturação (II>>115% I_2 absorvido) de um biodiesel maior será a tendência de ocorrer polimerização e formação de depósitos de "goma" nos motores[51, 56] bem como menor será a estabilidade oxidativa, o que prejudicaria aplicações industriais do biodiesel como lubrificante[57,58] e como combustível. Entretanto, óleos vegetais com alto II (como o óleo de linhaça) poderiam ser aproveitados como óleos secantes em tintas indústrias quando se desejasse a formação de um filme polimérico sobre pinturas[55].

O óleo de andiroba tenderia a ser mais resistente à oxidação por possuir um índice de iodo menor que os óleos de soja e milho, satisfazendo dessa forma uma importante característica requerida para ser usado como um biocombustível.

4.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

As Figuras 13 e 14 apresentam o índice de acidez e a porcentagem de acidez em relação ao ácido oléico para cada óleo vegetal.

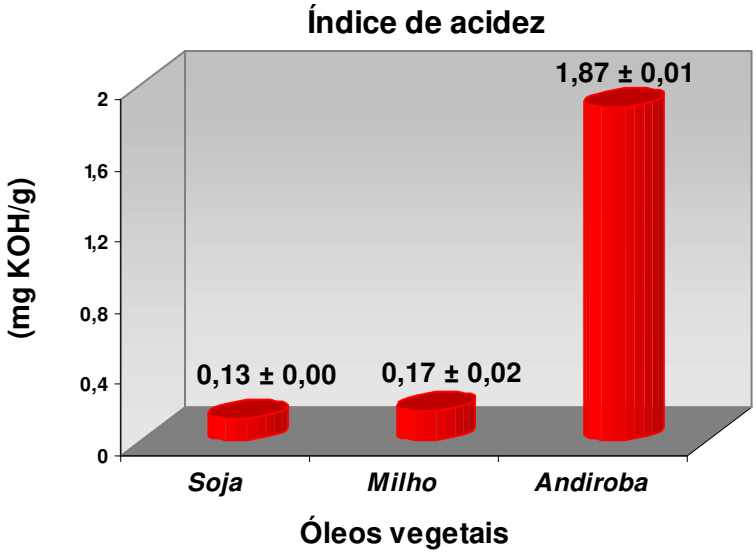


Figura 42: Índice de acidez dos óleos de andiroba, milho e soja.

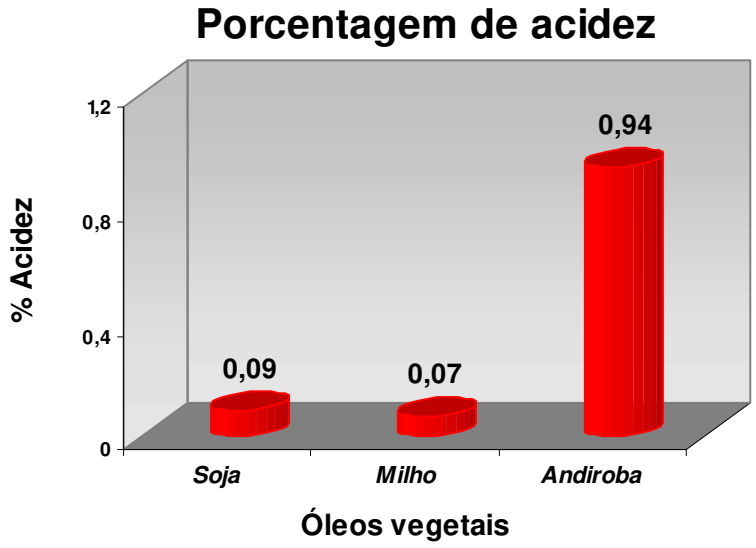


Figura 43: porcentagem de acidez dos óleos de andiroba, milho e soja.

O índice de acidez (IA) é um valor qualitativo dos óleos vegetais[51]. O óleo de andiroba refinado apresentou um IA cerca de dez vezes superior ao IA dos óleos de soja e milho. Essa elevada acidez pode neutralizar um catalisador básico numa transesterificação sendo, portanto, necessária uma maior quantidade de catalisador para a reação se processar com eficiência[59]. Além disso, uma pronunciada acidez poderia catalisar reações intermoleculares que afetariam a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão e também teria ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor[14].

As etapas envolvidas na obtenção do óleo de andiroba interferem na qualidade do mesmo. As condições de coleta, refrigeração e armazenamento das sementes e as técnicas de extração do óleo das sementes (artesanal e industrial) se mal empregadas favorecem a degradação oxidativa e a hidrólise dos triglicerídeos contidos no óleo, alterando de forma significativa as propriedades físico-químicas do mesmo.

Para a acidez residual do óleo de andiroba tratado com $NaHCO_3$, foram encontrados valores de 0,17±0,00 mg KOH/g e 0,09% para o índice de acidez e a percentagem de acidez, respectivamente, abaixo, portanto, do limite sugerido pela especificação[4] para o biodiesel estabelecida pela ANP na resolução n° 42 de 24 de novembro de 2004. Houve uma diminuição em 91% da acidez do óleo de andiroba tratado em relação ao valor da acidez do óleo não tratado, mostrando que o tratamento com bicarbonato de sódio foi eficiente.

O etanol utilizado nas reações possuía um índice de acidez muito pequeno (IA < 0,02±0,00 mg KOH/g), o que o tornava adequado para o uso em transesterificações de óleos vegetais.

4.4 INDICE DE SAPONIFICAÇÃO E ÍNDICE DE ÉSTER

A Figura 15 apresenta o índice de saponificação para cada óleo vegetal usado nas transesterificações.

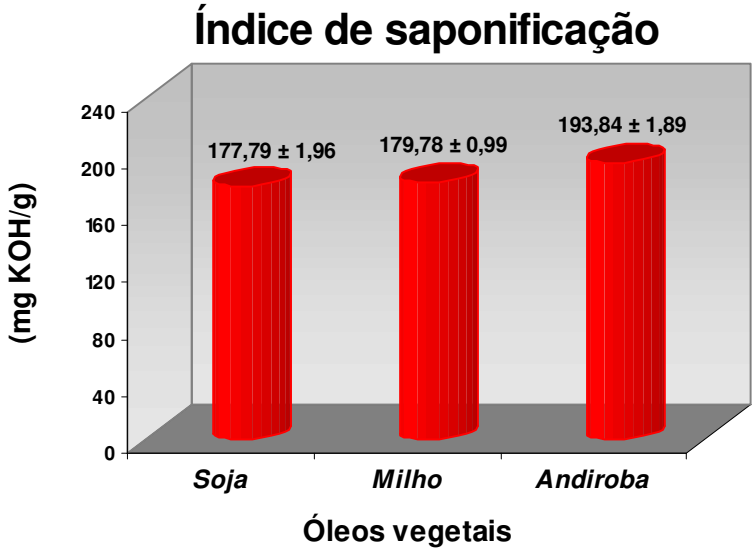


Figura 44: Índice de saponificação dos óleos de andiroba, milho e soja.

Os índices de saponificação encontrados para os óleos vegetais foram altos, mostrado que os óleos possuem alto teor em material saponificável. A diferença entre o índice de saponificação (IS) e o índice de acidez (IA) resulta no índice de éster[40] (IE), que é a quantidade de triglicerídeos presentes na amostra. Os valores de IE encontrados para as amostras dos óleos vegetais são mostrados na *Tabela 14.*

Tabela 14: Índice de éster dos óleos vegetais.

Óleo vegetal	Índice de éster (mg KOH/ g)	% Éster
Andiroba	191,97 ± 1,88	99,04
Soja	177,66 ± 1,96	99,93
Milho	179,61 ± 0,97	99,91

Os resultados mostraram que os óleos tinham uma boa qualidade, com um teor em triglicerídeos maior que 99%, o que os tornava adequados para a transesterificação.

4.5 TEOR DE UMIDADE

A Figura 16 apresenta o teor de umidade para cada óleo vegetal usado nas transesterificações.

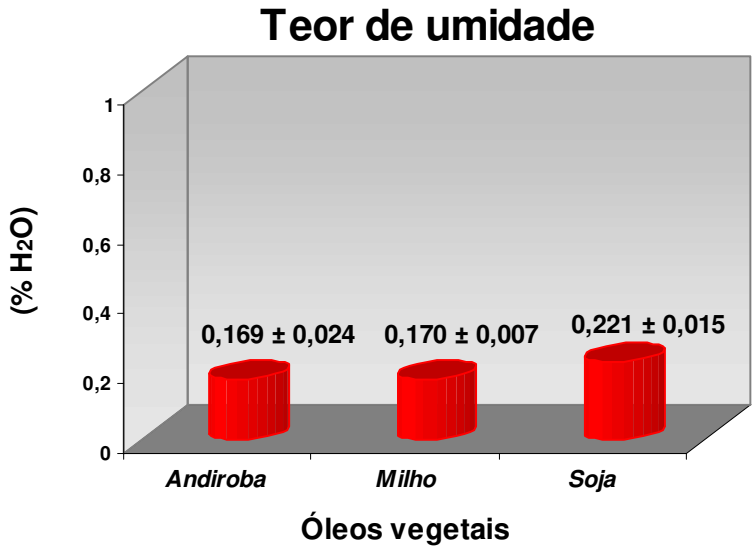


Figura 45: Teor de umidade dos óleos de andiroba, milho e soja.

A análise do teor de umidade dos óleos pelo método de Karl Fischer constituiu-se numa titulação potenciométrica baseada na oxidação do SO_2 contido no reagente de Karl Fischer na presença de água existente na amostra[40,60] (*Figura 17*).

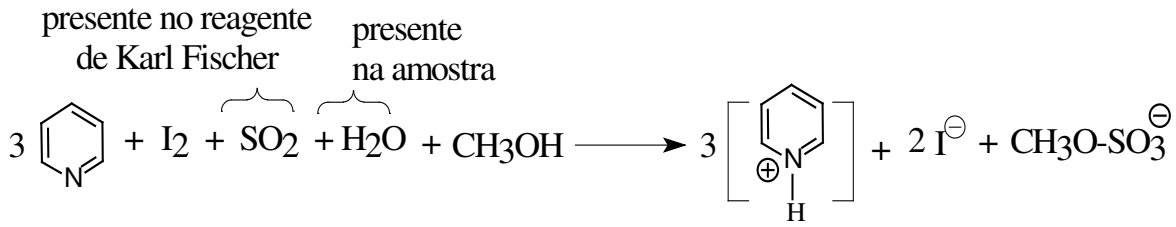


Figura 46: Oxidação do SO_2 na presença de água.

Um requisito importante para a eficiência da catálise por bases numa transesterificação é que os materiais e reagentes estejam secos, pois a presença de água no meio causa a formação de sabão com a conseqüente perda da alcalinidade do catalisador. Além disso, um alto teor de umidade resultaria numa menor solubilidade do óleo na fase alcoólica, com conseqüente queda no rendimento dos

ésteres etílicos. Os valores do teor de umidade encontrados para as amostras dos óleos vegetais foram baixos, revelando que os óleos eram adequados para serem utilizados na transesterificação.

O teor de umidade residual encontrando para o etanol destilado foi de 0,075 ± 0,008 % H_2O, um valor baixo que é adequado para o uso em transesterificações.

4.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

As *Tabelas 15 e 16* apresentam as bandas de absorção obtidas dos espectros de infravermelho*, IV, (*Figuras 18 e 19*) das amostras dos óleos vegetais utilizados (andiroba, milho e soja), bem como das amostras dos ésteres etílicos produzidos pela transesterificação dos mesmos.

** Os espectros de infravermelho do óleo de andiroba, soja e milho foram muito parecidos, bem como os espectros de IV dos ésteres etílicos obtidos de cada óleo vegetal, por isso foi indicado um espectro representativo para os óleos vegetais e outro representativo para os ésteres etílicos.*

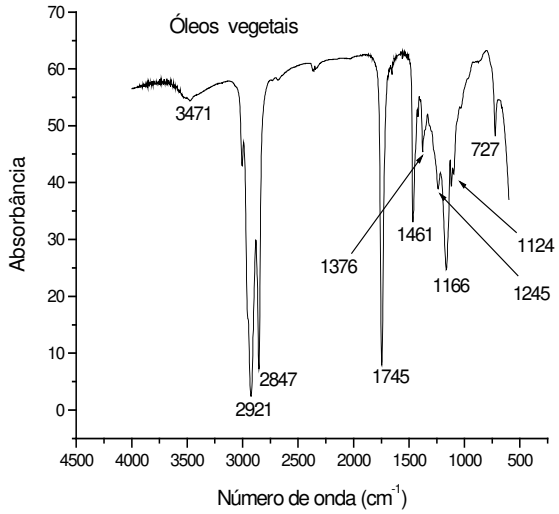


Figura 47: Espectro de infravermelho dos óleos vegetais.

Tabela 15: Absorção no IV dos óleos vegetais.

Banda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
3471	Muito fraca	ν O-H
2921	Muito forte	ν_{as} CH_2
2847	Muito forte	ν_s CH_2
1745	Muito forte	ν_{as} C = O
1461	Média	δ_s CH_2
1376	Média	δ_s CH_3
1245	Média	ν_{as} C-O
1166	Forte	ν_{as} C-O
1124	Média	ν_{as} C-O
727	Fraca	ρ CH_2

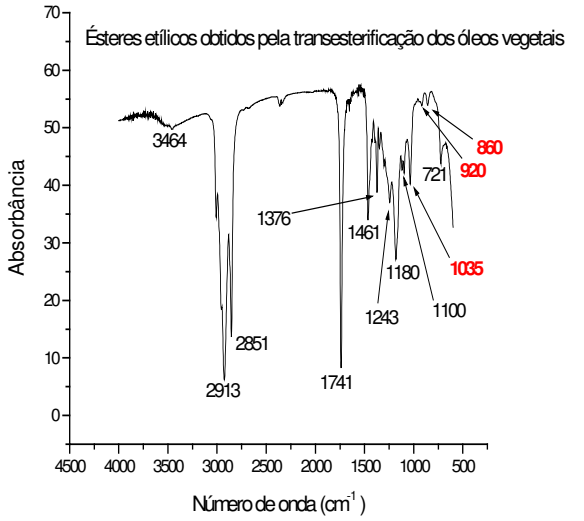


Figura 48: Espectros de infravermelho dos ésteres etílicos dos óleos vegetais.

Tabela 16: Absorção no IV dos ésteres etílicos dos óleos vegetais.

Banda (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
3464	Muito fraca	ν O-H
2913	Muito forte	ν_{as} CH_2
2851	Muito forte	ν_s CH_2
1741	Muito forte	ν_{as} C = O
1461	Média	δ_s CH_2
1376	Média	δ_s CH_3
1243	Média	ν_{as} C-O
1180	Forte	ν_{as} C-O
1100	Média	ν_{as} C-O
1035	Fraca	ν_{as} C-O
920	Muito fraca	ν_{as} C-O
860	Muito fraca	ν_{as} C-O
721	Fraca	ρ CH_2

As bandas que apareceram em 3471-3464 cm^{-1} referiram-se à vibração de estiramento da ligação O-H. As amplitudes dessas bandas foram largas devido ao fato do grupo hidroxila não estar “livre” e sim participando de ligações hidrogênio

intermoleculares. A banda possui intensidade fraca, indicando que os óleos vegetais e os ésteres etílicos possuíam baixo teor de água[61] como já visto pela análise do teor de umidade.

Em todos os espectros observamos que:

- As bandas em 2921-2913 cm^{-1} e em 2851-2847 cm^{-1} com forte intensidade referiram-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos ($\nu_{as}\, CH_2$) e simétricos ($\nu_s\, CH_2$) do grupo metileno.
- Na região de 1745-1741 cm^{-1} apareceu a banda com forte intensidade atribuída à vibração de estiramento do C=O.
- A banda de intensidade média que apareceu em 1461 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno ($\delta_s\, CH_2$).
- Em 1376 cm^{-1} apareceu a banda com intensidade média referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3).
- A banda de C-C(C=O)-O dos ésteres apareceu nas regiões de 1245-1243 e 1180-1166 cm^{-1}. A banda de O-C-C apareceu em 1124-1100 cm^{-1}. Essas bandas com intensidades moderadas foram atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos acoplados de C-O dos ésteres.
- A banda com fraca intensidade na região 727-721 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular assimétrica no plano ($\rho\, CH_2$), na qual todos os grupos metileno se deformaram em fase.

Nos espectros dos ésteres etílicos as bandas O-C-C que apareceram em 860 cm^{-1}, 920 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} com fracas intensidades foram atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos da ligação carbono-oxigênio do C-O. Essas bandas não foram observadas nos espectros dos triglicerídeos pois são bandas características dos ésteres etílicos[10, 62].

4.7 TESTES CATALÍTICOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.7.1 PARTE I – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

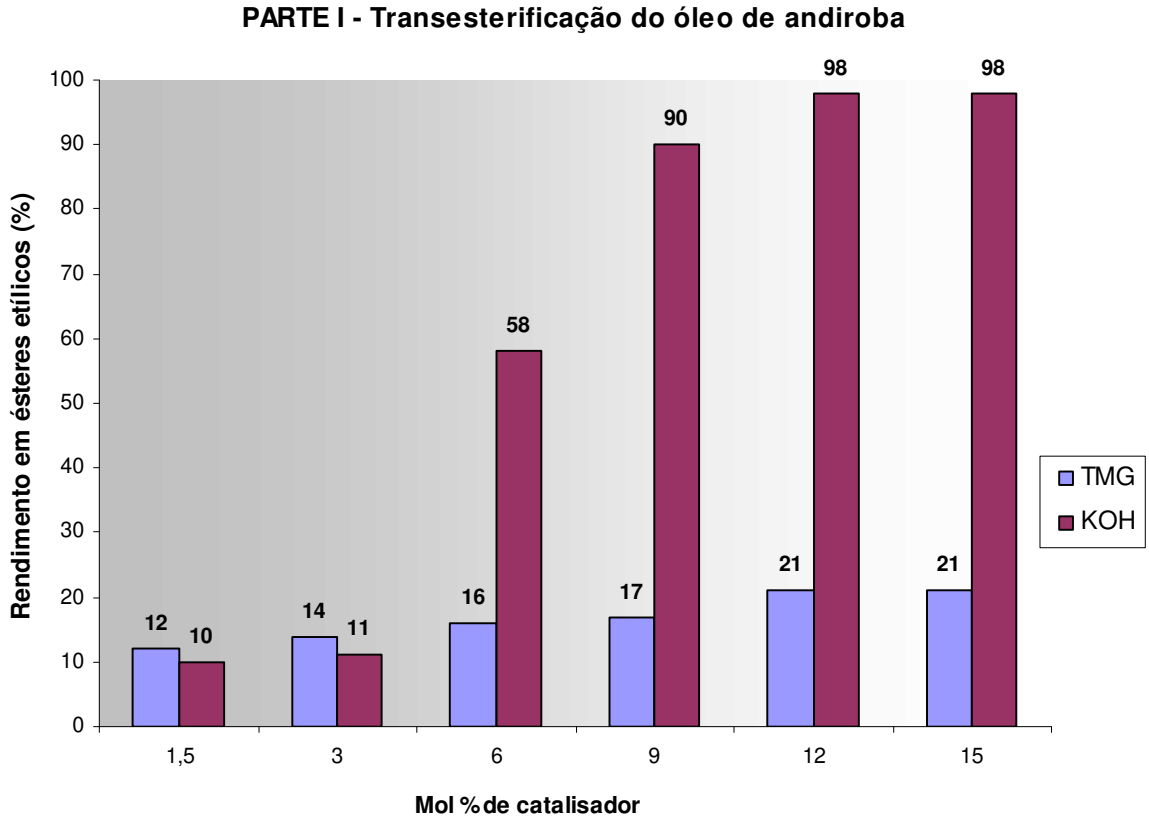


Figura 49: Resultados da PARTE I para o óleo de andiroba.

Nos ensaios catalíticos para o óleo de andiroba (*Figura 20*), observamos que quando o KOH foi adicionado nas proporções molares 1,5 a 6,0 mol % os rendimentos em ésteres etílicos ficaram abaixo de 60 %. Nesses ensaios a acidez das amostras de óleo consumiu uma parte do catalisador básico adicionado. Quando se usou KOH nas proporções de 9,0 a 15,0 mol %, os rendimentos das reações em ésteres etílicos ficaram acima de 90%. Já ao se utilizar o TMG (base não iônica) os rendimentos em ésteres etílicos ficaram abaixo de 25 % no intervalo de 1,5 a 15,0 mol %.

O uso do catalisador em 9,0 mol % foi a menor concentração de KOH que apresentou um elevado rendimento em ésteres etílicos. Essa proporção equivaleria a

uma concentração percentual em massa de KOH / óleo de andiroba de 0,60 % (m / m); e de 1,20 % (m / m) para o TMG / do óleo de andiroba.

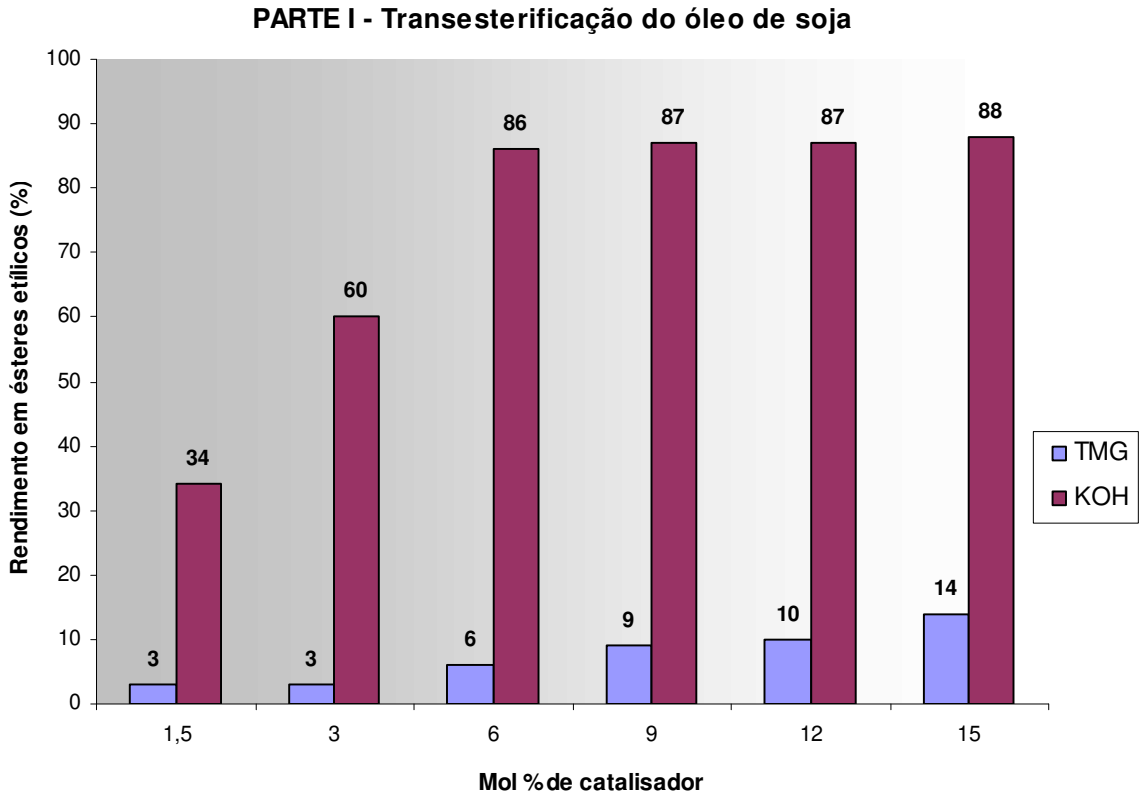


Figura 50: Resultados da PARTE I para o óleo de soja.

As reações nas quais se usou o KOH nas proporções de 1,5 e 3,0 mol % apresentaram rendimentos em ésteres etílicos abaixo de 70 %. Nas proporções de 6,0 a 15,0 mol % os rendimentos foram acima de 85% (*Figura 21*). Na catálise pelo TMG os rendimentos em ésteres etílicos ficaram abaixo de 15 % ao se usar as proporções de 1,5 a 15,0 mol %.

Os ensaios catalíticos em que se utilizaram quantidades de KOH menores que os valores dos ácidos “livres” nas amostras dos óleos vegetais apresentaram baixos rendimentos em ésteres etílicos, pois a acidez neutralizou o catalisador básico. Entretanto, estudos mostraram que ao se adicionar quantidades muito grandes de catalisador, muito acima do IA do óleo, também haveria prejuízo no rendimento em ésteres etílicos, pois quantidades excessivas de base aumentariam a formação de

emulsão devido à presença de sabão, o que levaria a um aumento na viscosidade do meio com a formação de gel, dificultando a separação da glicerina e favorecendo a diluição dos ésteres etílicos[14, 37].

4.7.2 PARTE II - VARIAÇÃO DO TIPO DE CATALISADOR

Os resultados dos ensaios para os 3 óleos vegetais na PARTE II (*Figuras 22, 23 e 24*) foram bastante parecidos, sendo que o maior rendimento foi obtido pelo KOH (em média acima de 90% em ésteres etílicos), seguido pela guanidina não-substituída, Gn (em média em torno de 75%) e, por último, o TMG (em média em torno de 15%).

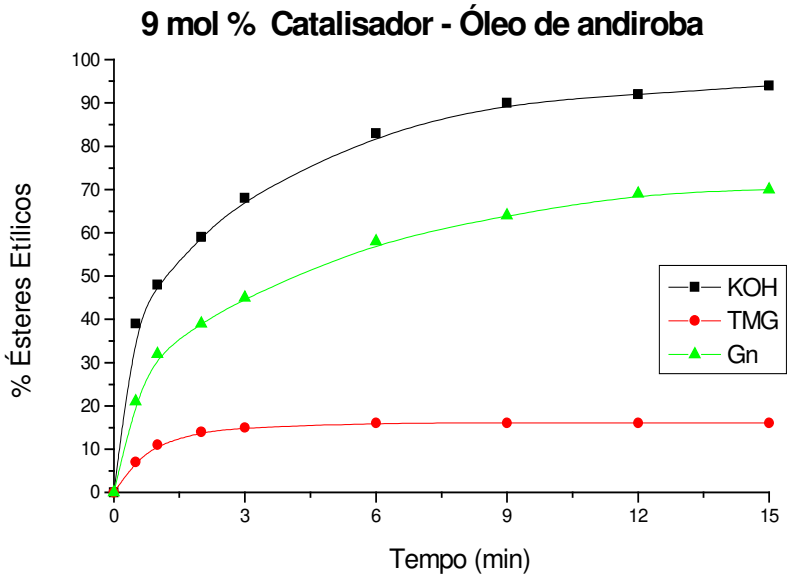


Figura 51: Transesterificação do óleo de andiroba, utilizando 9,0 mol % dos catalisadores KOH, TMG e Gn. Proporção molar óleo / etanol 1:9.

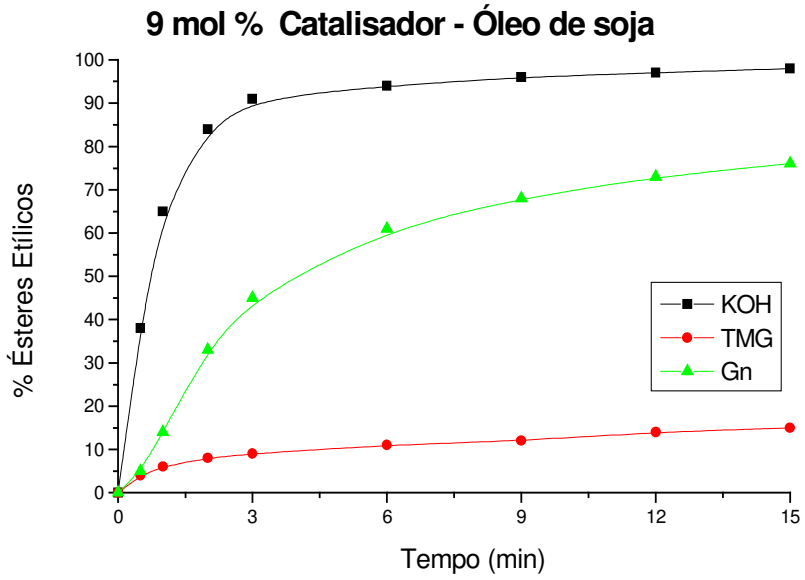


Figura 52: Transesterificação do óleo de soja, utilizando 9,0 mol % dos catalisadores KOH, TMG e Gn. Proporção molar óleo / etanol 1:9.

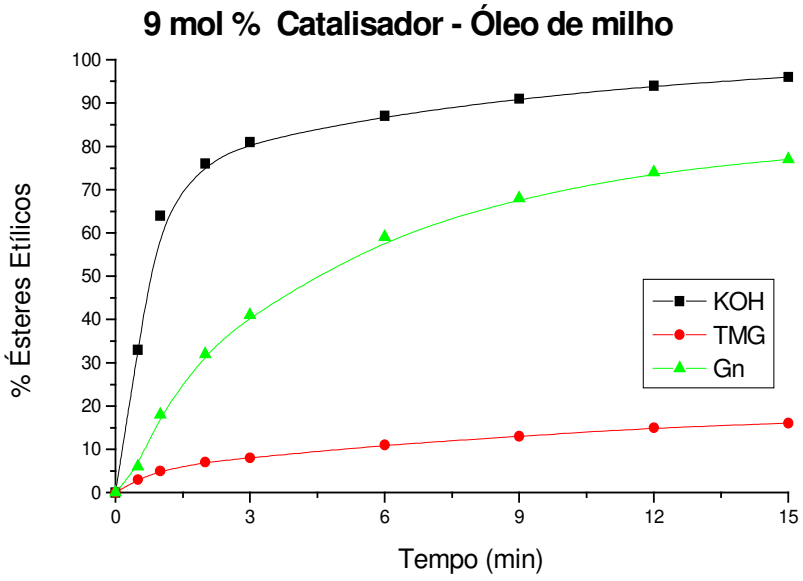


Figura 53: Transesterificação do óleo de milho, utilizando 9,0 mol % dos catalisadores KOH, TMG e Gn. Proporção molar óleo / etanol 1:9.

O TMG é uma guanidina que possui 4 substituintes metila e que quando protonado origina o TMG-H^+. Através de ressonância, o TMG-H^+ estabiliza a carga positiva, porém uma das formas canônicas de ressonância não tem uma boa estabilização, pois não há a contribuição do efeito indutivo doador de elétrons da metila, prejudicando assim a atividade catalítica do TMG[30] (*Figura 25).*

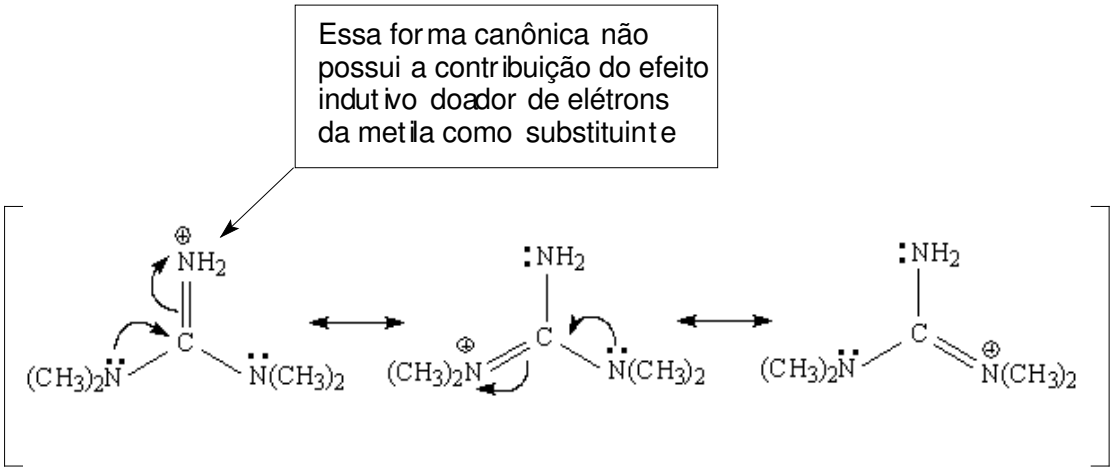


Figura 54: Estruturas ressonantes do TMG – H^+.

Como no decorrer da reação com o TMG, o rendimento em ésteres etílicos manteve-se constante, realizou-se outro ensaio para verificar se o catalisador tinha sido desativado. Nesse novo ensaio, após 3 min de reação, adicionou-se uma nova quantidade de TMG equivalente à quantidade inicialmente adicionada.

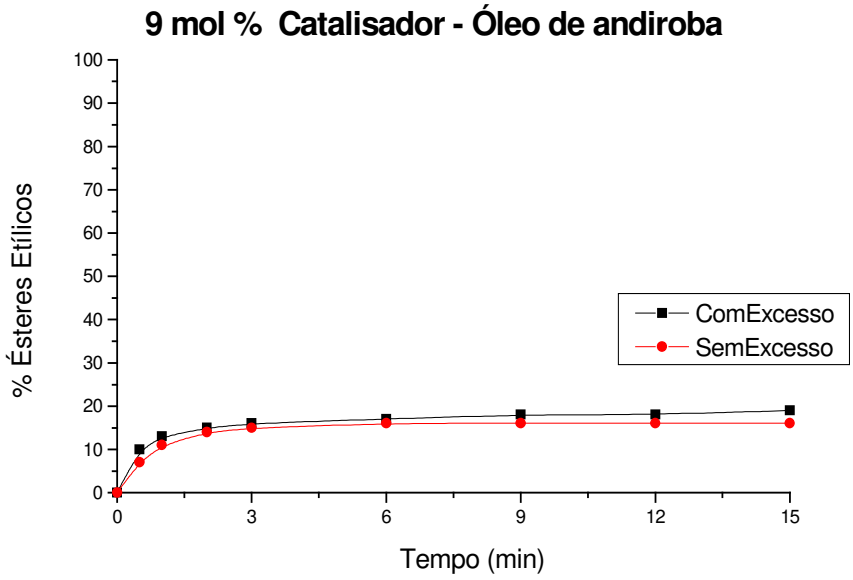


Figura 55: Verificação da desativação do catalisador TMG na transesterificação do óleo de andiroba com etanol.

O resultado obtido (*Figura 26*) desse novo ensaio mostrou que não houve nenhuma variação significativa no perfil da curva cinética que se obteve quando não foi adicionado excesso de catalisador no decorrer da reação, indicando que o TMG não tinha sido desativado durante a transesterificação e que a reação tinha alcançado o equilíbrio em 3 min.

Os baixos rendimentos nas transesterificações dos óleos vegetais catalisadas pelo TMG poderiam ser atribuídos à não recuperação de uma parte dos ésteres etílicos durante o processo de extração com o solvente orgânico, visto que o TMG tinha atuado como um catalisador de transferência de fase, com cada alíquota retirada da reação contendo uma mistura heterogênea bifásica (alcóolica e oleosa) onde se processavam 2 equilíbrios diferentes em cada fase.

A guanidina não-substituída, Gn, passou por um processo de ativação (*Figura 27*) antes da transesterificação e apresentou melhores resultados (acima de 70%) que o TMG.

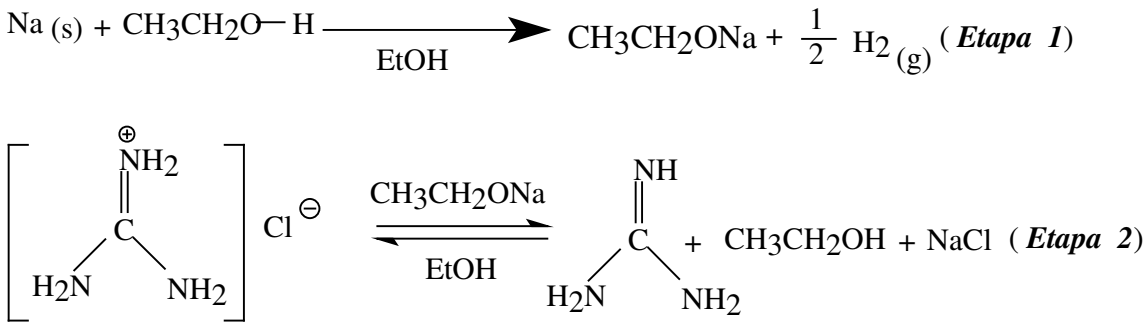


Figura 56: Ativação da guanidina não-substituída (Gn).

As guanidinas (pKa 13,71 em água) possuem valores de pKa[63] que permitem às mesmas desprotonar o etanol (pKa 15,9 em água) gerando o etóxido que atuará como nucleófilo atacando os glicerídeos do óleo vegetal na transesterificação, de acordo com o ciclo catalítico mostrado na *Figura 3*.

O cátion guanidínio se estabiliza através de ressonância, dissipando a carga positiva sobre os átomos de nitrogênio[33, 64] (*Figura 28*). Esse fato ocorre porque o íon guanidínio tendo elementos de simetria que correspondem ao grupo pontual D_{3h} e 6 elétrons π, possui dois orbitais HOMO com a mesma energia e essa equiparação de dois orbitais ocupados de maior energia causa uma diminuição de energia (como no benzeno) e uma melhor estabilização do sistema. Utilizando-se o aplicativo PM3 (Parameterized Model 3) fez-se um cálculo semi-empírico, obtendo-se para a guanidina as energias do HOMO (-8,53 eV) e do LUMO (+1,28 eV), e para o íon guanidínio: HOMO -15,00 eV e LUMO -5,05 eV, valores que comprovam a basicidade da guanidina.

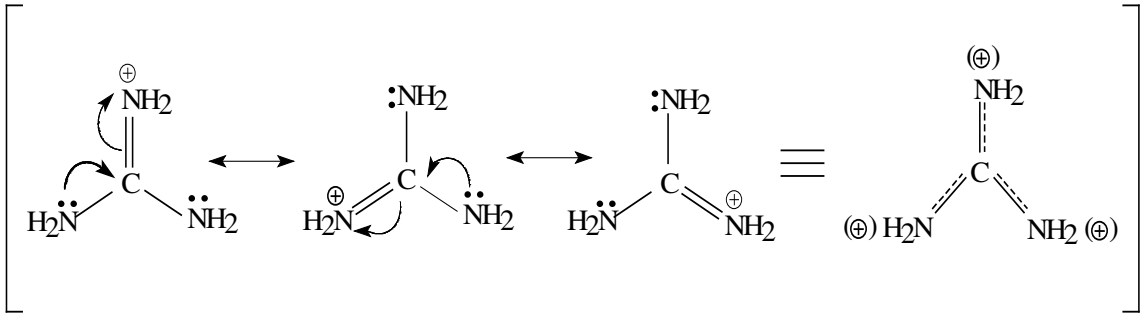


Figura 57: Estruturas ressonantes do Gn-H$^+$.

Na *Figura 29* aparecem espectros de ^{1}H-RMN de alíquotas retiradas em diferentes intervalos de tempo numa transesterificação nos quais pode-se notar a diminuição do sinal do duplo dublete dos prótons metilênicos dos glicerídeos e o aumento do sinal do quarteto dos prótons metilênicos dos ésteres etílicos.

Na região de δ 4,20-4,50 ppm observou-se o conjunto de sinais do primeiro duplo dublete referente aos prótons do glicerol, e o conjunto de sinais do quarteto que apareceu sobreposto ao segundo conjunto de sinais do duplo dublete. Através da análise da constante de acoplamento *J*, foi possível distinguir os dois conjuntos de sinais (primeiro duplo dublete e sobreposição do segundo duplo dublete + quarteto mal definido).

Adotando-se a área do segundo duplo dublete igual à área do primeiro duplo dublete, foi possível efetuar a seguinte operação: A_1 (área da região onde ocorreu a sobreposição do quarteto com o segundo duplo dublete); subtraída de A_2 (área do primeiro duplo dublete); com o resultado dessa subtração sendo dividido pela A_3 (área do triplete); o quociente obtido equivaleu à área do quarteto, que correspondeu à porcentagem de ésteres etílicos presentes na amostra.

No espectro C, não foi visível o conjunto de sinais do duplo dublete, portanto a sobreposição não foi considerada no cálculo para a obtenção do rendimento em ésteres etílicos.

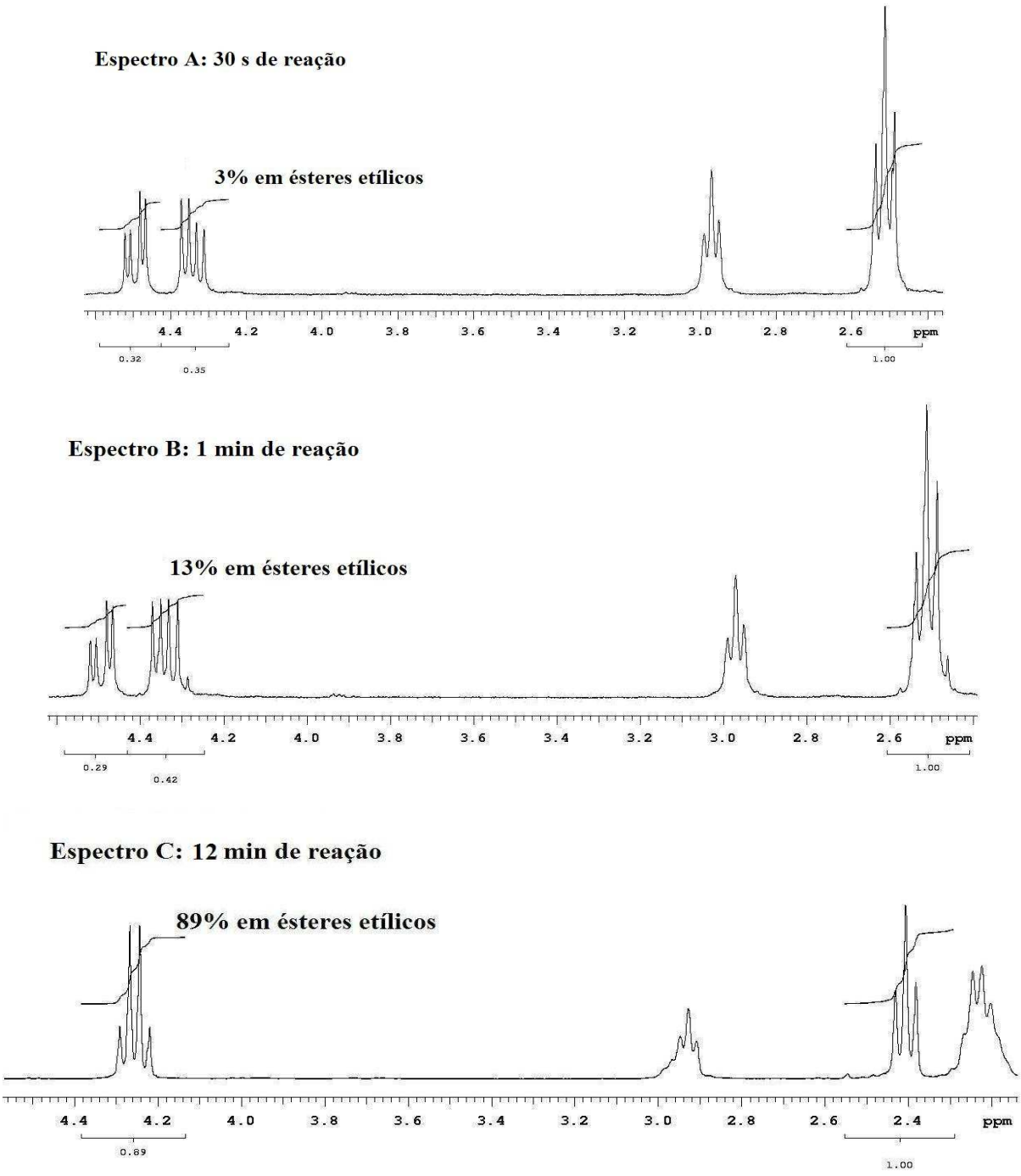


Figura 58: Espectros de ^{1}H-RMN (CCl_4 / D_2O, 300 MHz) obtidos dos produtos da transesterificação dos óleos vegetais. Aplicando-se a Equação 9 em cada espectro obtêm-se: 3% de rendimento em 30 s (A); 13% de rendimento em 1 min (B); e 89% de rendimento em 12 min (C). Observa-se que no espectro C não houve a sobreposição do quarteto com o segundo duplo dublete referente aos prótons dos glicerídeos.

É necessário observar que para obterem-se performances semelhantes, a massa de guanidina utilizada foi em média 2,3 vezes maior e que o preço da guanidina foi em média 5,2 vezes superior ao do KOH (*Tabela 17*).

Tabela 17: Desempenho e custo dos catalisadores.

Rendimentos	Média das massas dos catalisadores utilizadas na proporção 9,0 mol%	Custo médio do catalisador[53]
> 75%	0,165 g de KOH	US$ 0,05 /g
> 75%	0,378 g de GnHCl	US$ 0,26 / g

Mas, esses aspectos não devem ser isoladamente analisados para a escolha do tipo de catalisador que se deva usar, pois a depender dos interesses, outros aspectos operacionais e econômicos também devem ser ressaltados.

As guanidinas, em relação ao KOH, são fáceis de manipular e de tratar os produtos devido ao fato das mesmas não produzirem sabão e, por conseqüência, emulsões no sistema; existe também a possibilidade das guanidinas serem heterogeneizadas em suportes poliméricos de tal forma que poderiam ser facilmente removidas do meio reacional através de uma simples filtração e subseqüentemente serem reutilizadas[65]. Além disso, da mesma forma que com a utilização dos hidróxidos em transesterificações de óleos vegetais, o emprego das guanidinas também possibilitaria a recuperação da glicerina, álcool trihidroxilado que possui importantes aplicações industriais na fabricação de resinas alquídicas (componente presente na formulação de tintas, vernizes e adesivos), produtos têxteis e cosméticos[30]. Dessa forma, a tecnologia de transesterificação de óleos vegetais com guanidinas poderia ser enquadrada dentro dos princípios da "green chemistry" no que diz respeito à otimização dos processos catalíticos e da melhor utilização de subprodutos[66-69].

4.7.3 PARTE III – VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR ÓLEO / ETANOL

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação cineticamente favorecida quando um excesso de álcool é utilizado em relação ao triglicerídeo. Entretanto, uma razão molar etanol / óleo vegetal muito alta poderia interferir na separação do glicerol devido ao aumento de sua solubilidade no etanol. E a presença de glicerol no meio reacional favoreceria a formação de triglicerídeos.

Encinar *et al*[36] mostraram que a proporção molar óleo / etanol 1:9 era bastante apropriada para transesterificações, pois abaixo dessa proporção a reação poderia ser incompleta ou não se processar, e acima dessa proporção haveria um maior acúmulo de glicerol que prejudicaria o rendimento em ésteres etílicos.

A PARTE III do projeto consistiu numa análise da variação da proporção molar de 1:9 para 1:6 do óleo de andiroba em relação ao etanol, para verificar se os rendimentos em ésteres teriam diferenças significativas. Preferimos nessa parte não mais utilizar o TMG, pois as reações que envolveram o TMG como catalisador apresentaram baixos rendimentos em ésteres etílicos. Em seguida, são mostrados os resultados obtidos (*Figuras 30 e 31*):

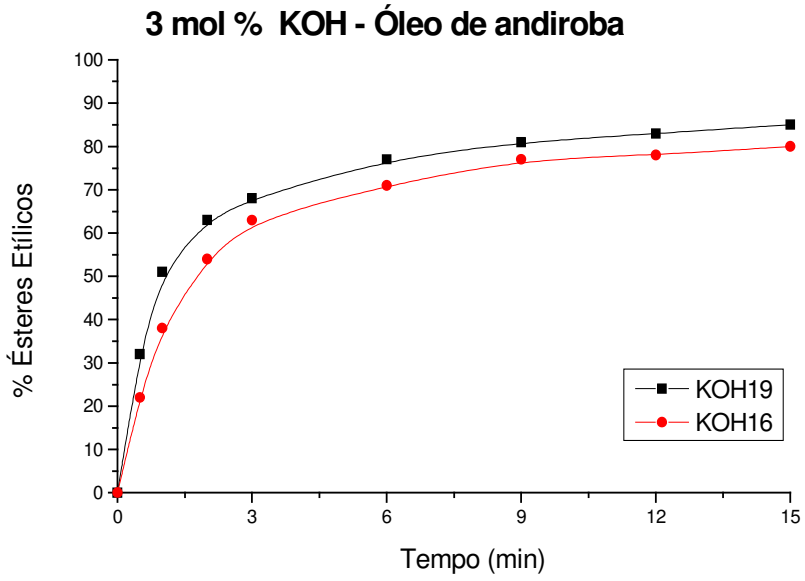


Figura 59: Transesterificação do óleo de andiroba neutralizado, utilizando-se 3,0 mol % de KOH: KOH19 = razão molar óleo / etanol 1:9, e KOH16 = razão molar óleo / etanol 1:6.

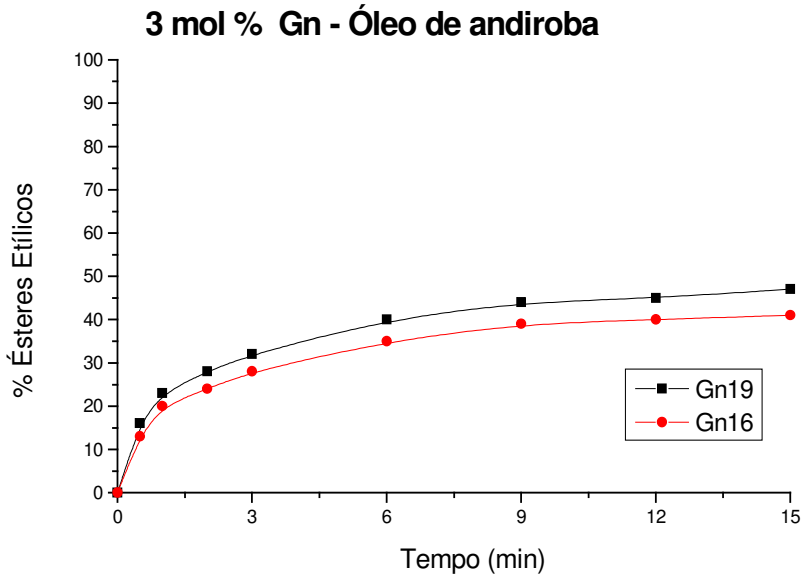


Figura 60: Transesterificação do óleo de andiroba neutralizado, utilizando-se 3,0 mol % de Gn: Gn19 = razão molar óleo / etanol 1:9, e Gn16 = razão molar óleo / etanol 1:6.

Os perfis apresentados pelas curvas cinéticas mostraram que não houve diferenças muito significativas ao se utilizar à razão molar de 1:6 em relação à razão molar de 1:9. Na catálise com o KOH, os rendimentos em ésteres etílicos após 15 min ficaram em 85% e 80% para as razões molares de 1:9 e 1:6, respectivamente. Enquanto que, com a guanidina os rendimentos foram de 47% e 41%, nas razões molares de 1:9 e 1:6, respectivamente. Estes resultados sugerem que a utilização da razão molar 1:6 seria vantajosa pelo menor consumo de reagente sem perda significativa da eficiência.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A utilização do óleo de andiroba como insumo para a obtenção de ésteres etílicos é tecnologicamente viável, visto que nos ensaios, desenvolvidos nas mesmas condições reacionais, os resultados com esse óleo foram muitos similares aos obtidos com os óleos de soja e de milho, cujos ésteres já são fabricados em escala industrial.

A utilização dos ésteres etílicos do óleo de andiroba como biodiesel ou lubrificante tenderia a ser uma alternativa apropriada para uso em motores geradores de energia elétrica nas localidades de difícil acesso da região amazônica, uma vez que os frutos da árvore de andiroba (de onde se retira o óleo) são facilmente encontrados próximos às habitações da população local.

Os ésteres etílicos do óleo de andiroba sendo menos insaturados apresentam a vantagem de possuírem uma maior estabilidade oxidativa, diminuindo a tendência para a formação de gomas que provocariam entupimentos em mangueiras, injetores, maquinarias e pequenas tubulações.

O problema da alta acidez das amostras do óleo de andiroba utilizadas nesse projeto foi resolvido através de um processo cuidadoso de neutralização com bicarbonato de sódio, tornando o óleo utilizável em transesterificações com proporções de catalisadores de 3,0 mol %, tendo rendimentos em ésteres etílicos satisfatórios.

As guanidinas tiveram uma menor performance catalítica que o KOH devido aos fatores relacionados às suas basicidades intrínsecas (número e tipo de substituintes, e facilidade de geração de um cátion guanidínio planar). Sendo a ordem de eficiência dos catalisadores nas transesterificações dada por: KOH (90%) > Gn (75%) > TMG (15%).

A utilização da razão molar 1:6 do óleo / etanol apresentou-se viável e produziu rendimentos em ésteres etílicos satisfatórios (80% com o KOH e 41% com a guanidina livre, após 15 min de reação), mostrando que o biodiesel a partir do óleo de andiroba com etanol poderia ser obtido com uma quantidade menor de álcool, diminuindo os custos.

REFERÊNCIAS

[1] Salgado, E.; *Revista Veja* **2001**, *1703*, 62-64.
[2] Magalhães, J. P. A.; Kuperman, N.; Machado, R. C.; In *Proálcool uma avaliação global*, ASTEL LTDA: Rio de Janeiro, **1991**.
[3] http://www.tecbio.com.br/Downloads/Livro%20Biodiesel.pdf, acessado em fevereiro de 2005.
[4] http://www.biodiesel.gov.br, acessado em outubro de 2005.
[5] Neto, P. R. C.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000,** *23*, 531-537.
[6] Vermeersch, G. ; *Eur. J. Lipid Sci.Technol* **2002,** *104*, 360-375.
[7] Agência Nacional do Petróleo, ANP; *Conjuntura & Informação*, Superintendência de Estudos Estratégicos: Brasília, **2002**.
[8] Martins, C.; Teixeira, S.; Schuchardt, U.; Da Cruz, R. S.; *Quim. Nova,* submetido.
[9] Schumacher, L. G.; Clark, N. N.; Lyons, D. W.; Marshall, W; *Trans. ASAE* **2001**, *44(6)*, 1461-1464.
[10] Lopes, O. C.; *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **1983**.
[11] Otera, J.; *Chem. Rev*. **1993**, *93*, 1449-1470.
[12] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.*; J. Biosci. Bioeng*. **2001**, *92 (5)*, 405-416.
[13] National Biodiesel Board; In: *Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos*, Instituto de Tecnologia do Paraná, Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, Brasil, 19 a 22 de julho, **1998**, p.42.
[14] Ministério das Indústrias e do Comércio, MIC; *Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Óleos Vegetais*, Secretária de Tecnologia Industrial: Brasília, **1985**.
[15] Wang, W. G.; Lyons, D. W.; Clark, N. N.; Gautam, M.; *Environ. Sci. Technol*. **2000**, *34*, 933-939.
[16] Fernando, S.; Hanna, M.; *Trans. ASAE* **2001**, *44(6)*, 1403-1407.
[17] McCormick, R. L.; Graboski, M. S.; Alleman, T. L.; Herring, A. M.; *Environ. Sci. Technol*. **2001**, *35*, 1742-1747.
[18] Schumacher, L. G.; Marshall, W.; Krahl, J.; Wetherell, W. B.; Grabowski, M. S.; *Trans. ASAE* **2001**, *44(6)*, 1465-1468.
[19] Ministério das Minas e Energias, MME; *Substituição de Óleo Diesel – Alternativas e Viabilidade do Diesel Vegetal*; Secretária de Tecnologia; Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, CEPED: Brasília, **1984**.
[20] Moreno, F.; Muñoz, M.; Morea-Roy, J.; *Trans. ASAE* **1999**, *42(5)*, 1181-1185.
[21] Antolín, G.; Tinaut, F.V.; Briceño, Y.; Castaño, V.; Pérez, C.; Ramírez, A. I.; *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 111-114.
[22] http://www.biodiversidadedaamazonia.com.br/andiroba.htm, acessado em abril de 2005.
[23] http://globorural.globo.com/barra.asp?d=/edic/169/fichaplanta1.htm, acessado em abril de 2005.
[24] Lorenzi, H.; *Árvores Brasileiras - Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil*, Editora Plantarum LTDA: Nova Odessa, **1992**.

[25] Ferraz, I. D. K.; Camargo, J. L. C.; Sampaio, P. T. B.; *Manual de Sementes da Amazônia, Carapa Guianensis*, **2003,** fascículo 1.
[26] Ministério da Ciência e Tecnologia; MCT; *Biodiversidade amazônica: Exemplos e estratégias de utilização*, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, INPA: Manaus, **2000**.
[27] Leite, F.; Morón-Villarreyes, J. A.; Pacheco, M.; *Anais Assoc. Brasil. Quim*. **1994**, *43* (1-2), 51-57.
[28] Canakci, M.; Van Gerpen, J.; *Trans. ASAE* **1999**, *42(5)*, 1203-1210.
[29] Stoffel, W.; Chu, F.; Ahrens Jr., E. H.; *Anal. Chem*. **1959**, *31-2*, 307.
[30] Vargas, R. M.; *Tese de Doutorado*, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **1996**.
[31] Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 65-70.
[32] Schwesinger, R.; *Chimia* **1985**, *39-9*, 269-271.
[33] Resck, I. S.; *Quim. Nova* **1994**, *17(4)*, 317-322.
[34] Aguiar, L. M. G.; Vargas, R. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75-6*, 755-756.
[35] Vargas, R. M.; Sercheli, R.; Schuchardt, U.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9* (3), 199-210.
[36] Encinar, J. M.; González, J. E.; Rodríguez, J. J.; Tejedo, A.; *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 443-450.
[37] Wright, H. J.; Segur, J. B.; Clark, H. V.; Coburn, S. K.; Langdon, E. E.; DuPuis, R. N.; *Oil & Soap* **1944**, *May*, 145-148.
[38] *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 5a ed., AOCS: Champaign, **1998**.
[39] Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3a ed., Edgard Blucher: São Paulo, **2003**.
[40] Cocks, L. V.; Van Rede, C.; *Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts*, Academic Press: London, **1966**.
[41] Ferreira, V. F.; *Quim. Nova* **1992**, *15(4)*, 348-350.
[42] Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Almeida, J. A.; Schellert, C.; Lohrlein, H. P.; Krause, R.; *Trans. ASAE* **2002**, *45(3)*, 525-529.
[43] Lin, J. T.; Snyder, L. R.; McKeon, T. A.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *808*, 43-49.
[44] Bareth, A.; Strohmar, W.; Kitzelmann, E.; *Eur. Food Res. Technol*. **2003**, *216*, 365-368.
[45] Lin, J. T.; Woodruff, C. L.; McKeon, T. A.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *782*, 41-48.
[46] Holcapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokes, B.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *858*, 13-31.
[47] Gelbard, G.; Brés, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.; *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *72(10)*, 1239-1241.
[48] Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75-9*, 1091-1094.
[49] Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77-5*, 489-493.
[50] Rodrigues, J. N.; *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Brasil, **2002**.
[51] Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79-9*, 847-854.
[52] Voet, D.; Voet, J. G.; Prott, C. W.; *Fundamentos de Bioquímica*, Editora Altmed: São Paulo, **2002**.

[53] *Aldrich- Handbook of Fine and Laboratory Chemicals*, Sigma-Aldrich, **2003-2004**.
[54] Mustafa, E. T.; Van Gerpen, J. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76-12*, 1511-1513.
[55] Gunstone, F. D.; Padley, F. B.; *Lipid Technologies and Applications*; Marcel Dekker, Inc: New York, **1997**.
[56] Paschke, R. F.; Wheeler, D. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1949**, *June*, 278-283.
[57] Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *80*, 53-62.
[58] Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T.; *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 429-442.
[59] Canakci, M.; Van Gerpen, J.; *Trans. ASAE* **2001**, *44(6)*, 1429-1436.
[60] *IUPAC-Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates*, 6a ed., Pergamon Press: Oxford, **1979**.
[61] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morril, T. C.; *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*, 5a ed., Editora LTC: Rio de Janeiro, **1994**.
[62] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry*, 2a ed., Sauders College Publishing: USA, **1996**.
[63] http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm, acessado em junho de 2005.
[64] Schuchardt, U.; Lopes, O. C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.***1988**, 6*5-12*, 1940-1941.
[65] Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal., A: Chem.* **1996**, *109*, 37-44.
[66] Anastas, P. T.; Bartlett, L. B.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C.; *Catal. Today* **2000**, *55*, 11-22.
[67] Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C.; *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 3-13.
[68] Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; *Acc. Chem. Res*. **2002**, *35-9*, 686-694.
[69] Clark, J. H.; *IUPAC Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73-1*, 103-111.