

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO: MESTRADO EM CIÊNCIA,
INOVAÇÃO E TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA**

**Caracterização do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.)
e estudo da viabilidade de produção de biodiesel**

Elessandro Santiago Oliveira

**RIO BRANCO
2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E
PÓS-GRADUAÇÃO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO:
MESTRADO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO
E TECNOLOGIA PARA A AMAZÔNIA**



**Caracterização do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.)
e estudo da viabilidade de produção de biodiesel**

Elessandro Santiago Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Tecnologia para a Amazônia, da Universidade Federal do Acre, como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências**.

Área de Concentração: Ciência e Inovação Tecnológica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Anelise Maria Regiani

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Garção de Carvalho

Rio Branco – Acre
Novembro de 2015

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da UFAC

O482c Oliveira, Elessandro Santiago, 1984-
Caracterização do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.)
e estudo da viabilidade de produção de biodiesel / Elessandro Santiago
Oliveira – 2015.
82 f.; 30 cm; il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Acre, Curso em
Ciências e Inovação Tecnológica para a Amazônia, 2015.

Inclui referências bibliográficas.

Orientadora: Profa. Dra. Anelise Maria Regiani.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Garçon.

1. Andiroba-de-rama. 2. Transesterificação. 3. Biodiesel. I. Título.

CDD: 628

Bibliotecária: Alanna Santos Figueiredo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ACRE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA, INOVAÇÃO E TECNOLOGIA
PARA A AMAZÔNIA – CITA

Elessandro Santiago Oliveira

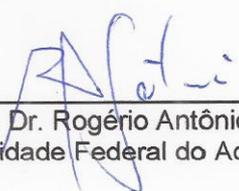
Caracterização do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) e estudo da
viabilidade de produção de biodiesel

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 18 / 11 / 2015

Banca Examinadora



Prof.^a. Dr.^a. Anelise Maria Regiani (Orientadora)
Universidade Federal do Acre – UFAC



Prof. Dr. Rogério Antônio Sartori
Universidade Federal do Acre – UFAC



Prof. Dr. Edson Luís Marcon
Universidade Federal do Acre – UFAC

Dedico este trabalho à Deus pelo discernimento para compreender parte de sua criação, à minha mãe Maria de Fátima Felipe Santiago de Oliveira e ao meu pai Antônio de Souza Oliveira, falecido recentemente sem a oportunidade de ver esse objetivo concretizado.

AGRADECIMENTOS

À orientadora prof^a Dr^a. Anelise Maria Regiani e ao coorientador prof. Dr. Carlos Eduardo Garção de Carvalho, pelo apoio científico na realização do trabalho.

Ao técnico de laboratório da UTAL esp. Rui Sant'Ana de Menezes pelo apoio e instrução durante a realização das análises centesimais.

Ao técnico de laboratório Joelton de Lima Barata e ao químico Guaracy Barbosa dos Santos Maia pela assistência no laboratório de química da UFAC.

Aos professores que tive, nas diversas disciplinas do mestrado, todos eles fizeram grandes contribuições a essa pesquisa.

If your dreams don't scare you
then they're not big enough.

Ellen Johnson Sirleaf

RESUMO

Andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) é uma espécie com reconhecido potencial oleífero e ampla distribuição na região norte do Brasil, em proximidades de fontes hídricas. Por se tratar de uma espécie pouco estudada, esse trabalho objetivou avaliar as características das sementes de *Fevillea cordifolia* L., de modo a apontar possíveis formas de utilização para a espécie. Considerando o déficit da distribuição energética de regiões isoladas da Amazônia, umas das formas de utilização é a exploração do potencial bioenergético do óleo. Nesse sentido, foi dado destaque ao estudo da transesterificação do óleo e a consequente produção de biodiesel. Para a caracterização das sementes foram desenvolvidas análises biométricas e centesimais das amêndoas. Em seguida, o óleo extraído por solvente foi caracterizado físico-quimicamente e posteriormente submetido à alcoólise. Para efeito de comparação, foram utilizados dois tipos diferentes de álcool (metanol e etanol), bem como dois tipos de catalisadores alcalinos (NaOH e KOH). Os produtos das reações de alcoólise foram avaliados qualitativamente por cromatografia em camada delgada (CCD). Como resultado das análises centesimais foi confirmado o elevado conteúdo lipídico contido nas amêndoas. Em relação à produção de biodiesel, foi possível comprovar ocorrência de reação de transesterificação por meio da comparação dos fatores de retenção obtidos para cada produto da alcoólise e padrões divulgados na literatura.

Palavras-chave: *Fevillea cordifolia* L. Transesterificação. Biodiesel. CCD.

ABSTRACT

Andiroba-of-rama (*Fevillea cordifolia* L.) is a species with recognized potential for oil production and wide distribution in the northern region of Brazil, in close proximity to water sources. This study aimed to evaluate the characteristics of *Fevillea cordifolia* L. seeds, in order to identify possible ways of use for this species. Considering the deficit of energy distribution of isolated regions in Amazon, one of the forms of use is the exploitation of bioenergy oil potential. In this regard, emphasis was given to the study of transesterification of oil and the consequent production of biodiesel. To characterize the seeds, biometric and proximate analyzes of almonds were developed. Then the solvent extracted oil was characterized physico-chemically and subsequently subjected to alcoholysis. For comparison were used two different types of alcohol (methanol and ethanol), and two kinds of alkaline catalyst (NaOH and KOH). The products of the alcoholysis reactions were qualitatively assessed by thin layer chromatography (TLC). As a result, the proximate analyzes confirmed the high lipid content in almonds. On the biodiesel production, it was possible to prove the occurrence of transesterification reaction by comparing the retention factors obtained for each product of alcoholysis and standards reported in the literature.

Keywords: *Fevillea cordifolia* L. transesterification. Biodiesel. TLC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transesterificação de triglicerídios.....	19
Figura 2. Reação do catalisador com o álcool.....	20
Figura 3. Ataque nucleofílico à carbonila e formação de intermediário tetraédrico. ..	20
Figura 4. Obtenção do biodiesel e do ânion diglicerídio.	21
Figura 5. Protonação do ânion diglicerídio e regeneração do catalisador.....	21
Figura 6. Ramos e folhas da <i>Fevillea cordifolia</i> L.....	31
Figura 7. Frutos e sementes de andiroba-de-rama (<i>Fevillea Cordifolia</i> L.).....	32
Figura 8. Sementes maduras de <i>Fevillea trilobata</i> L.	37
Figura 9. Sistema utilizado na transesterificação do óleo de andiroba-de-rama (<i>Fevillea cordifolia</i> L.).	51
Figura 10. Etapa de decantação da glicerina.	52
Figura 11. Etapa de lavagem do biodiesel.	52
Figura 12. Eluição da fase móvel sobre a placa cromatográfica.	53
Figura 13. Composição percentual das amêndoas da andiroba-de-rama (<i>Fevillea Cordifolia</i> L).	58
Figura 14. Comparação entre o conteúdo de lipídios obtido para a andiroba-de-rama (<i>Fevillea Cordifolia</i> L.) e algumas oleaginosas utilizadas para síntese de biodiesel.	59
Figura 15. Óleo de andiroba-de-rama (<i>Fevillea cordifolia</i> L.).	61
Figura 16. Massa molar da Andiroba-de-rama (<i>Fevillea Cordifolia</i> L.) em comparação com espécies conhecidas.	64
Figura 17. Viscosidade dinâmica do óleo obtido de diversas espécies (à 30°C) em comparação à viscosidade do óleo de <i>Fevillea Cordifolia</i> L. (29°C).	65
Figura 18. Cromatogramas obtidos dos ésteres metílicos sob catálise de KOH.	69
Figura 19. Cromatogramas obtidos dos ésteres etílicos sob catálise de KOH.	70
Figura 20. Cromatogramas obtidos dos ésteres etílicos sob catálise de NaOH.....	71
Figura 21. Cromatogramas obtidos dos ésteres metílicos sob catálise de NaOH.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre as normas de especificação do biodiesel.	25
Tabela 2. Perfil de ácidos graxos do óleo de <i>Fevillea cordifolia</i> L.	33
Tabela 3. Resultados da análise centesimal de andiroba-de-rama (<i>Fevillea cordifolia</i> L.).	34
Tabela 4. Características do óleo de andiroba-de-rama (<i>Fevillea cordifolia</i> L.) obtido por extração com hexano.	35
Tabela 5. Perfil de ácidos graxos da <i>Fevillea trilobata</i> L.	38
Tabela 6. Resultados da análise centesimal da <i>Fevillea cordifolia</i> L.	38
Tabela 7. Características do óleo de andiroba (<i>Fevillea trilobata</i> L.)	39
Tabela 8. Perfil de ácidos graxos da <i>F. cordifolia</i> L e da <i>F. trilobata</i> L.	40
Tabela 9. Composição centesimal <i>Fevillea cordifolia</i> L. e <i>Fevillea trilobata</i> L.	40
Tabela 10. Características físico-químicas do óleo de <i>Fevillea cordifolia</i> L. e de <i>Fevillea trilobata</i> L.	41
Tabela 11. Rfs de padrões e de amostra de biodiesel de soja obtido a partir de óleo neutro de soja e de óleo de soja usado em fritura (FERRARI et al., 2005).	54
Tabela 12. Parâmetros biométricos das sementes de andiroba-de-rama (<i>Fevillea Cordifolia</i> L.).	55
Tabela 13. Resultados da análise centesimal da amêndoa presente nas sementes de andiroba-de-rama (<i>Fevillea Cordifolia</i> L.).	56
Tabela 14. Comparação do resultado obtido com dados da literatura.	60
Tabela 15. Rendimento da extração do óleo por solvente (hexano).	61
Tabela 16. Características físico-químicas do óleo de andiroba-de-rama (<i>Fevillea cordifolia</i> L.).	62
Tabela 17. Resultado obtido com a cromatografia em camada delgada CCD	68

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Teor de umidade.....	44
Equação 2: Teor de cinzas.....	45
Equação 3: Teor de proteínas.....	45
Equação 4: Teor de lipídios.....	46
Equação 5: Teor de Fibras.....	47
Equação 6: Índice de acidez.....	48
Equação 7: Densidade no picnômetro.....	48
Equação 8: índice de saponificação.....	49
Equação 9: Viscosidade no copo ford.....	49

LISTA DE ABREVIações

ANP- Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis

ASTM- American Society of Testing and Materials

BDA- Biodiesel de andiroba-de-rama

CEN- Comitê Europeu de Normalização

CNNPA- Conselho Nacional de Normas e Padrões

CNPE- Conselho Nacional de Políticas Energéticas

EK- Biodiesel produzido pela etanólise sob catálise de KOH

ENa- Biodiesel produzido pela etanólise sob catálise de NaOH

EUA- Estados Unidos da América

IE- Índice de ésteres

IS- Índice de saponificação

MK- Biodiesel produzido pela metanólise sob catálise de KOH

MNa- Biodiesel produzido pela metanólise sob catálise de NaOH

OAP- Óleo de andiroba-de-rama de partida

OMS- Organização Mundial de Saúde

pH- potencial hidrogeniônico

PNPB- Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel

PRÓ-ÓLEO- Plano de produção de óleos para fins carburantes

Rf- Fator de retenção ou índice de retenção

UE- União Européia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Eletrificação de comunidades isoladas	17
2.2 Óleos e gorduras	17
2.3 A reação de transesterificação	18
2.4 Álcool	22
2.5 Variáveis experimentais da transesterificação	22
2.6 Catalisador	23
2.7 Caracterização do biodiesel	24
2.7.1 Poder calorífico	26
2.7.2 Ponto de fulgor.....	27
2.7.3 Número de cetanos.....	27
2.7.4 Lubricidade.....	28
2.7.5 Ponto de nuvem (ponto de névoa ou “cloud point”)	28
2.7.6 Viscosidade.....	29
2.7.7 Ponto de fluidez (derramamento ou “pour point”).....	30
2.8 Matérias-primas	30
2.8.1 <i>Fevillea cordifolia</i> L.	31
2.8.2 <i>Fevillea trilobata</i> L.....	36
2.8.3 Comparação entre as espécies de andiroba.....	39
3 MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1 Coleta dos frutos de andiroba-de-rama	43
3.2 Análise biométrica das sementes de andiroba-de-rama	43
3.3 Análise centesimal das sementes de andiroba-de-rama	44
3.3.1 Perda por dessecação (teor de umidade)	44
3.3.2 Resíduo por incineração (teor de cinzas).....	44
3.3.3 Teor de proteínas.....	45
3.3.4 Teor de lipídios.....	46
3.3.5 Teor de fibras	46
3.4 Extração do óleo	47

3.5 Análises físico-químicas do óleo.....	47
3.5.1 Índice de acidez	47
3.5.2 Densidade no picnômetro	48
3.5.3 Saponificação.....	48
3.5.4 Viscosidade cinemática em copo Ford.....	49
3.5.5 Ponto de fusão	50
3.6 Ensaio de transesterificação.....	50
3.7 Cromatografia em camada delgada- CCD.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Análise biométrica	55
4.2 Análise Centesimal	55
4.3 Extração do óleo	61
4.4 Análises físico-químicas do óleo.....	62
4.5 Ensaio de transesterificação.....	67
5 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética de países em desenvolvimento, tais como o Brasil, acarreta a utilização de grandes montantes de energia, utilizada, dentre outras intenções, para a intercomunicação viária entre as cidades e a geração de eletricidade em regiões isoladas. Apesar da utilização de fontes alternativas, é inegável a dependência nacional dos derivados petrolíferos, como o diesel, os quais estão destinados ao declínio em virtude do caráter não-renovável deste recurso. Nesse sentido, uma mudança no panorama energético brasileiro, além de ser uma postura ecológica, é também uma decisão estratégica para garantir a sustentabilidade do progresso. Considerando a diversidade de espécies do bioma nacional, uma das alternativas que se apresenta e que merece destaque é a utilização da energia de biomassa.

Na perspectiva ambiental, em virtude de ser um derivado fóssil e acarretar prejuízos ambientais e à saúde humana, o diesel comum tende a ser substituído por combustíveis ecologicamente corretos, bem como economicamente viáveis. Nesta categoria estão inseridos os monoalquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel), obtidos a partir de reações tais como a transesterificação de óleos vegetais ou de gordura animal (DABDOUB et al., 2009). Tendo em vista o potencial brasileiro para a produção de biodiesel a partir de espécies nativas, esta é uma alternativa viável para desvincular parte da matriz energética da dependência ao petróleo. Além disso, a produção de biocombustíveis por populações rurais representa uma possibilidade de melhoria na qualidade de vida dessas comunidades. Especificamente no que tange aos interesses da Amazônia legal, a perspectiva de utilização do biodiesel constitui uma alternativa de superação do isolamento logístico da região possibilitando, inclusive, a geração de renda por meio da inclusão da agricultura familiar na agroindústria do biodiesel e materializando o ideal da sustentabilidade energética (ANDRADE e MICCOLIS, 2012).

Para o motor a diesel contemporâneo, a conversão dos triglicerídeos em ésteres monoalquílicos justifica-se em virtude da alta viscosidade do óleo in natura, que, se comparado ao diesel mineral, praticamente inviabiliza a utilização do produto

sem tratamento específico, podendo inclusive ocasionar sérios danos ao motor. Surge, então, a necessidade de alterar a composição química dos óleos, de modo a obter um produto com características mais similares ao petrodiesel. Além disso, o biodiesel desempenha nos motores do ciclo diesel potência e torque próximos aos obtidos com o diesel mineral, embora o conteúdo energético seja cerca de 10% menor (LÔBO et al., 2009).

É oportuno mencionar que a utilização de biomassa no motor diesel não representa uma novidade, pois o próprio criador desse sistema, Rudolf Diesel, já declarava a eminente importância que esse tipo de tecnologia iria alcançar, tendo o mesmo feito alguns ensaios com a utilização do óleo de amendoim no motor. No prefácio do livro “Thermodynamics” de Chalkey (1911) Rudolf afirma que:

[...] O motor Diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso prever com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num dado tempo, adquirir uma grande importância (DIESEL, 1911 apud CHALKEY, 1911).

No cenário brasileiro, apesar de existirem registros da utilização de óleos e gorduras em motores de combustão interna que remontam à década de 1940, somente na década de 1980 foi elaborado um plano nacional para utilização de oleaginosas como recurso bioenergético. O Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO) foi regulamentado pela resolução nº007, de 22 de outubro de 1980 e previa a adição de 30% de óleo vegetal ou derivado no diesel com prognóstico para 100% a longo prazo. Entretanto, a queda do preço do petróleo levou ao abandono desse plano em 1986, sendo retomadas as discussões sobre a utilização do biodiesel somente no final do século XX. Em 30 de outubro 2002, a Portaria 702 do Ministério da Ciência e Tecnologia institui o programa PROBIODIESEL, que definiu a etanolise como a rota principal para conversão da matéria-prima brasileira em biodiesel. Em 2003, por meio de um decreto presidencial, foi criado um grupo de trabalho interministerial com o intuito de avaliar a viabilidade e traçar as ações necessárias à implantação dos recursos oleoquímicos. No relatório da referida comissão é sugerida a imediata utilização do biodiesel em âmbito nacional, recomendando ainda, a não obrigatoriedade da

utilização, a diversificação nas matérias-primas e nas rotas tecnológicas, bem como a existência de um plano de desenvolvimento das localidades com déficit socioeconômico. Essas orientações foram analisadas por uma comissão executiva interministerial, criada em 30 de dezembro de 2003, que estruturou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Como ação do PNPB, em 2005, foi decretada através da lei 11097, a obrigatoriedade, até janeiro de 2008, da utilização da mistura B2 no diesel (ou seja, uma mistura com 2% de biodiesel e 98% de petrodiesel), além da previsão do uso da mistura B5 até o ano de 2013 (BRASIL, 2014). Em 2008, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) antecipa as previsões e torna obrigatória a mistura B3 a partir do dia 1º de julho do referido ano (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Atualmente (desde novembro de 2014), por decisão do CNPE, o diesel comercializado em território nacional deve conter 7% de biodiesel (mistura B7).

No contexto regional, devido os custos elevados do transporte de combustível para alimentar os geradores termoelétricos, urge a necessidade de pesquisas por fontes alternativas de energia que utilizem matéria-prima local. As pesquisas já realizadas nessa área tem constatado, inclusive, que a diversidade de plantas oleaginosas justifica o estudo sobre o potencial de produção de biodiesel a partir de espécies nativas, principalmente daquelas que não têm uso como alimento. Além disso, considerando a utilização da rota etílica, vislumbra-se a possibilidade de obtenção de um combustível praticamente 100% renovável, proporcionado inclusive o fechamento de um ciclo energético. Nessa perspectiva, o presente trabalho visa fornecer dados para o estudo sobre o potencial energético do bioma amazônico. Para isso, pretende-se expor uma visão geral sobre as características do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.), avaliando também ensaios de síntese de biodiesel. No final, objetiva-se delimitar os possíveis campos de utilização dessa espécie em favor do desenvolvimento da região, possibilitando ao mesmo tempo geração de renda ao agricultor familiar e a preservação da flora local.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Eletrificação de comunidades isoladas

Apesar das iniciativas por parte do governo federal de democratizar o acesso à eletricidade, ainda existem muitas comunidades isoladas na região Amazônica. Estimativas sugerem que o número de residências rurais desprovidas do acesso à energia seja de aproximadamente 155.000 (SÁNCHEZ et al., 2015). Além disso, existem comunidades dependentes de micro-geradores a diesel, os quais estabelecem relação de interdependência com cidades próximas, elevando os custos de manutenção do sistema.

Tendo em vista os obstáculos geográficos inerentes, é oportuno considerar a utilização de fontes alternativas de energia em substituição ao modelo de distribuição por meio de redes interligadas a centros geradores. Levando em consideração a diversidade do bioma Amazônico, existe um elevado potencial energético (renovável) ainda pouco explorado que se manifesta nas formas de energia solar, de biomassa, hidráulica e/ou eólica (nas regiões costeiras). Dentre essas opções a conversão de biomassa em biocombustíveis merece destaque pelo fato de proporcionar incentivo à agricultura familiar, estímulo à preservação da flora, promovendo concomitantemente descentralização e sustentabilidade energética.

Nesse sentido, se descortina a possibilidade de obtenção de um combustível similar ao diesel com recursos locais (óleos e/ou gorduras) garantindo o fornecimento de “energia limpa”, em sintonia à ideologia que a Amazônia denota.

2.2 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são definidos quimicamente como os produtos da esterificação de ácidos graxos com a glicerina, formando triésteres, conhecidos como triglicerídeos. De acordo com a resolução 20/77 do CNNPA são classificados

como óleos os triglicerídeos com ponto de fusão inferior a 20°C, enquanto que as gorduras apresentam ponto de fusão superior a 20°C. Podem ter origem vegetal, animal ou microbiana. Em meio a essa diversidade, os óleos vegetais se destacam pelo seu caráter renovável, a possibilidade de produção descentralizada, bem como pela abundância de espécies oleaginosas.

A utilização direta de óleos vegetais nos motores do ciclo diesel, embora possível, ocasiona problemas decorrentes da alta viscosidade e da baixa volatilidade do produto, gerando depósitos de material carbonizado no interior do motor. De maneira a evitar alterações mecânicas, as possíveis soluções para esse obstáculo envolvem os seguintes tratamentos químicos do óleo virgem: diluição, microemulsão, decomposição térmica, craqueamento catalítico ou transesterificação (SCHUCHARDT et al., 1998). Tendo em vista a obtenção de um produto com características físico-químicas muito semelhantes ao diesel mineral, a transesterificação é uma das opções mais utilizadas.

2.3 A reação de transesterificação

A obtenção do biodiesel pode ocorrer por transesterificação, hidroesterificação ou craqueamento. Dependendo das características do óleo, um desses métodos pode ser mais indicado do que outro. A transesterificação é a reação mais utilizada e se baseia na conversão dos triésteres, da molécula do lipídeo, em monoésteres, com formação de glicerina como subproduto (MARCHETTI et al., 2007), conforme ilustrado pela figura 1.

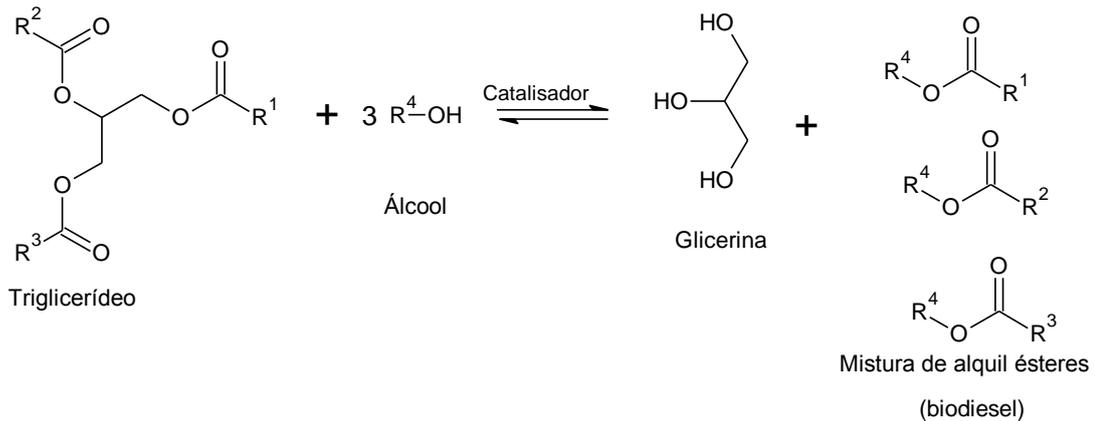


Figura 1. Transesterificação de triglicerídios.
Fonte: LÔBO et al., 2009 (adaptado).

Quando a matéria-prima apresenta alto índice de acidez, a transesterificação tende a acentuar a saponificação do lipídio. Nesses casos, utiliza-se a hidroesterificação, que consiste na hidrólise ácida seguida da esterificação. Em relação ao craqueamento, a molécula do lipídeo é submetida ao estresse térmico e/ou catalítico que provoca uma lise, quebra, com formação de hidrocarbonetos similares aos do petróleo, além de compostos oxigenados e subprodutos indesejáveis como a acroleína. O biodiesel obtido por qualquer um desses processos apresenta estruturas moleculares mais simples que o óleo de partida, o que ocasiona diminuição na viscosidade e resulta na maior eficiência na queima e menor acúmulo de resíduos no motor.

Uma vez escolhida a transesterificação como método de produção de biodiesel é necessário determinar a rota a ser utilizada. A transesterificação é comumente desenvolvida nas seguintes etapas: preparação do catalisador (quando necessário), mistura dos reagentes no sistema reacional (preferencialmente com controle de temperatura, agitação, tempo e condensação do álcool), separação por decantação da glicerina, lavagem do produto com ácidos minerais em baixa concentração (para neutralizar possíveis resíduos de alcalinidade) e secagem da amostra. Esse esquema de transesterificação é definido na literatura como “sistema de um estágio”. Knothe et al. (2005) propõem como alternativa mais eficiente a essa reação a utilização de dois estágios. Nesse caso, o catalisador e o álcool são separados em partes, sendo que no início da reação apenas uma parte dos referidos reagentes seriam misturados ao óleo (estágio1). Após isso, ocorreria a decantação

da glicerina e posteriormente seriam adicionados ao sistema o restante do catalisador e do álcool (estágio 2), conseqüentemente levando à separação de mais glicerina. A base teórica deste método reside no Princípio de Le Chatelier, uma vez que a retirada da glicerina induz uma alteração no equilíbrio, provocando um deslocamento no sentido de restituir o composto subtraído, favorecendo concomitantemente à obtenção do biodiesel.

Além do número de estágios é necessário também decidir o tipo de catálise, podendo ser homogênea ou heterogênea com a possibilidade de optar entre diversos catalisadores, tais como: ácidos, bases, enzimas, sais etc. A catálise homogênea básica é geralmente privilegiada por possibilitar um menor tempo reacional, além de melhor rendimento. O mecanismo desse tipo de catálise pode ser explicado em quatro etapas, sendo que a primeira envolve a reação prévia entre o álcool e o catalisador alcalino, resultando na protonação do catalisador, bem como na formação do alcóxido, conforme ilustrado pela figura 2.



Figura 2. Reação do catalisador com o álcool.
Fonte: SCHUCHARDT et al., 1998 (adaptado).

Em seguida, o alcóxido formado na etapa anterior efetua um ataque nucleofílico na carbonila do triglicerídeo, induzindo a formação de um intermediário tetraédrico (figura 3).

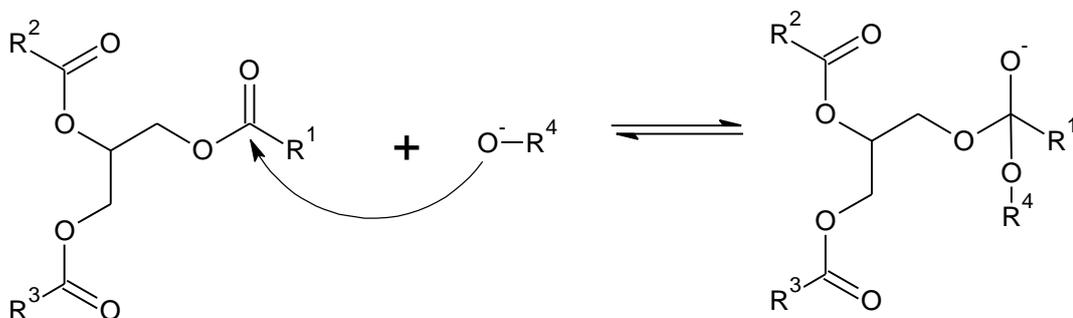


Figura 3. Ataque nucleofílico à carbonila e formação de intermediário tetraédrico.
Fonte: SCHUCHARDT et al., 1998 (adaptado).

Posteriormente, o intermediário tetraédrico formado conduz à obtenção do primeiro éster monoalquílico (biodiesel) simultaneamente com a formação de um ânion diglicerídeo (figura 4).

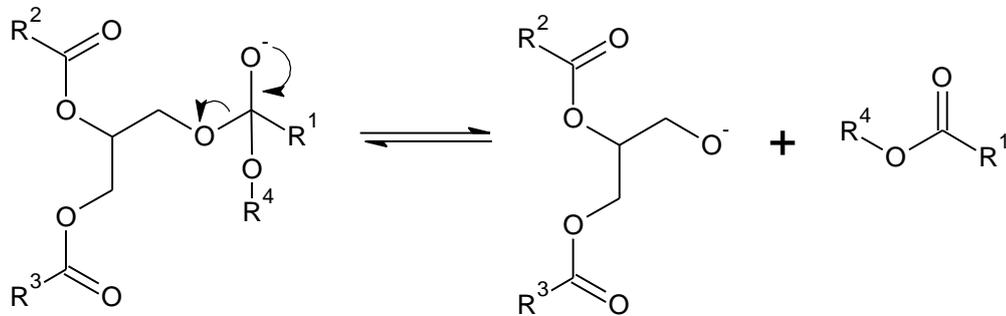


Figura 4. Obtenção do biodiesel e do ânion diglicerídeo.
Fonte: SCHUCHARDT et al., 1998 (adaptado).

Por fim, o ânion diglicerídeo obtido anteriormente é protonado, levando a regeneração do catalisador (figura 5).

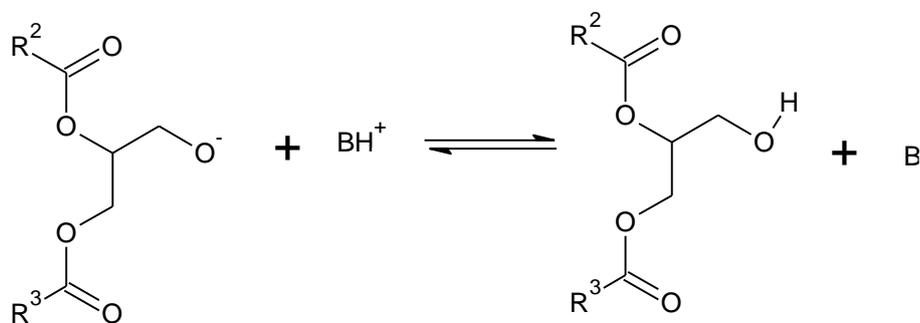


Figura 5. Protonação do ânion diglicerídeo e regeneração do catalisador.
Fonte: SCHUCHARDT et al., 1998 (adaptado).

Dessa forma, um novo ciclo se inicia com a liberação consecutiva de mais duas moléculas de ésteres monoalquílicos, bem como formação de monoglicerídeo e glicerol, respectivamente.

2.4 Álcool

Quanto ao tipo de álcool utilizado na transesterificação, a literatura indica que quanto menor a cadeia carbônica melhor será o resultado, tanto do ponto de vista do rendimento da produção quanto da economia de reagentes (SUN et al., 2014). Para os principais álcoois utilizados, em Sun et al. (2014), a ordem de eficiência sob as mesmas condições de análise (290°C e 500psi, ou seja condições supercríticas) evidenciou maior reatividade do metanol, sendo que o etanol ficou situado em segundo lugar e o butan-1-ol foi o menos reativo dos três. Esse fato é explicado, pois à medida que aumenta a cadeia carbônica aumenta também o efeito indutivo positivo sobre a hidroxila do álcool, dificultando, assim, a desprotonação.

2.5 Variáveis experimentais da transesterificação

Fixando o tipo de álcool, segundo relatos dos autores Knothe et al. (2005), Ma e Hanna (1999), Meher et al. (2006) , Sharma et al. (2008) e Srivastava e Prasad (2000), os principais fatores que apresentam relevância na transesterificação do óleo são: razão molar álcool/óleo, temperatura reacional, tempo, intensidade da mistura, pureza dos reagentes, concentração e tipo de catalisador. Em geral é citada a razão molar álcool:óleo como sendo 6:1. Com isso, estequiometricamente falando, tem-se um excesso de álcool no meio reacional, o que, segundo o Princípio de Le Chatelier, induz o deslocamento do equilíbrio no sentido de consumo do composto em excesso; aumentando, nesse caso, a produção dos ésteres monoalquílicos. Quanto à temperatura do sistema, é indicada a utilização de valores próximos ao ponto de ebulição do álcool (em torno de 60°C para o metanol). Embora a transesterificação seja um processo endotérmico, temperaturas mais elevadas tendem a degradar o produto, induzindo a formação de compostos indesejáveis como, por exemplo, a acroleína. Em condições favoráveis o fator tempo não precisa ultrapassar os 60 minutos, uma vez que valores superiores pouco influenciam no rendimento. A

velocidade de agitação indicada é de 600 rpm e a concentração e tipo de catalisador ideais são respectivamente, 1% m/m e NaOH (PULLEN e SAEED, 2015).

Um dos parâmetros que deve ser observado na transesterificação básica é o índice de acidez do óleo de partida. O rendimento do produto final apresenta significativa redução quando o teor de acidez do óleo é superior a 10 mg KOH/g. Acima disso (aproximadamente 7 %m/m ou 14 mg KOH/g), o excesso de sabão formado inviabiliza o término da reação. Convém ressaltar que a saponificação é uma reação que se desenvolve competitivamente à transesterificação, sendo que a ocorrência de sais orgânicos (sabões) se intensifica com a elevação da quantidade de ácidos graxos livres. Idealmente a literatura sugere um conteúdo de acidez inferior a 1 mg NaOH/g (MA e HANNA, 1999), todavia mesmo em condições nas quais a acidez está um pouco acima (aproximadamente 5%) a catálise básica pode ser utilizada, desde de que seja acrescentada uma quantidade adicional da base; compensando a perda por saponificação. Nos casos extremos nos quais a acidez é bastante elevada (maior que 5%) a catálise alcalina se torna inviável, uma vez que leva ao excessivo consumo da base, bem como formação de sabão e água, o que tende a inibir a separação da glicerina. Uma acidez elevada pode também levar a formação de emulsão durante a etapa da lavagem (PULLEN e SAEED, 2015). Nesses casos é recomendado o pré-tratamento do óleo por meio da esterificação ácida (WANG et al., 2007).

2.6 Catalisador

Dos catalisadores básicos mais frequentemente usados (NaOH, CH₃ONa e KOH), o CH₃ONa apresenta como vantagem o fato que sua dissociação em solução ocasiona a produção apenas do ânion alcóxido e do cátion metálico. Nesse caso, evita-se a formação indesejável de água, que ocorre como subproduto da obtenção do alcóxido pela reação entre a base e o álcool. Adicionalmente, o CH₃ONa possui também a vantagem de possibilitar uma manipulação mais segura, uma vez que a reação libera menos calor que aquela entre o hidróxido metálico e o álcool (PULLEN e SAEED, 2015).

Embora a ordem de eficiência dos principais catalisadores alcalinos não esteja bem definida, existem dados na literatura que atribuem maior reatividade ao hidróxido de sódio (NaOH), sendo o metóxido de sódio (CH₃ONa) o segundo em termos de eficácia e o hidróxido de potássio (KOH) o menos reativo em comparação aos anteriormente listados (PULLEN e SAEED, 2015). Mesmo havendo discordâncias quanto a ordenação do segundo e terceiro lugar, diversas pesquisas atribuem ao NaOH a maior eficiência (VICENTE et al., 2004; RASHID et al., 2008; LEUNG e GUO, 2006; PULLEN e SAEED, 2015). Nessas pesquisas, o NaOH apresentou melhores resultados pois proporcionou a maior conversão em ésteres monoalquílicos em um menor tempo.

A proporção de 1% de catalisador em comparação ao óleo de partida reflete as conclusões empíricas da transesterificação com maior rendimento alcançado; possibilitando, ao mesmo tempo, a obtenção de um produto menos alcalino. Considerando que as massas molares do NaOH, do CH₃ONa e do KOH são diferentes, para uma dada massa de óleo, se fosse calculado 1% m/m de cada um desses catalisadores, existiria um desequilíbrio molar; com o NaOH obtendo a maior quantidade em mols. Para equilibrar o conteúdo molar do catalisador Pullen e Saeed (2015) propõem calcular 1% de NaOH, 1,35% de CH₃ONa e 1,4% de KOH. Sendo que nessas condições a ordem de eficiência dos catalisadores descrita na literatura evidencia reatividade equivalente entre o hidróxido e o metóxido de sódio (NaOH≈CH₃ONa), ao passo que a ineficácia comparativa do KOH é atribuída à baixa pureza do produto utilizado (PULLEN e SAEED, 2015).

Quanto aos catalisadores heterogêneos, apesar de promoverem baixo rendimento, eles têm a vantagem de possibilitar a fácil recuperação e reutilização, minimizando a presença de resíduos no produto e evitando a contaminação do ambiente.

2.7 Caracterização do biodiesel

De modo a garantir a qualidade dos compostos comercializados sob o designio de biodiesel, existem algumas normas de âmbito nacional e internacional

que regulam as características do produto. As especificações mais referenciadas são: a norma ASTM D6751 da American Society of Testing and Materials (2015), a norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (CEN, 2014), e a resolução ANP 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014). A tabela 1 a seguir apresenta uma comparação entre as referidas normas:

Tabela 1. Comparação entre as normas de especificação do biodiesel (Continua).

Característica	Unidade	Brasil ANP 45/2014	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	–	Límpido e isento de impurezas	–	–
Massa específica	Kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	–
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	3,5 a 5,0	1,9 a 6,0
Ponto de fulgor (Mín.)	°C	100	120	130
Contaminação total (Máx.)	mg/kg	24	24	–
Teor de éster (Mín.)	% massa	96,5	96,5	–
Cinzas sulfatadas (Máx.)	% massa	0,020	0,02	–
Enxofre total (Máximo)	mg/kg	10	10	15
Sódio+ potássio (Máx.)	mg/kg	5	5	–
Cálcio + Magnésio (Máx.)	mg/kg	5	5	–
Fósforo (Máx.)	mg/kg	10	10	10
Corrosividade ao cobre (Máx., 3h a 50°C)	–	1	1	3
Número de cetano	–	Anotar	51(Mín.)	47(Mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio (Máx.)	°C	Por região e mês do ano. Caso omissos =19	Por região	–
Índice de acidez (Máx.)	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerol livre (Máx.)	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total (Máx.)	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoacilglicerol (Máx.)	% massa	0,7	0,8	–
Diacilglicerol (Máx.)	% massa	0,2	0,2	–
Triacilglicerol (Máx.)	% massa	0,2	0,2	–
Metanol e/ou etanol (Máx.)	% massa	0,20	0,20	–

Tabela 1. Continuação.

Característica	Unidade	Brasil ANP 45/2014	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Índice de iodo	g/100g	Anotar	120 (Máx.)	–
Estabilidade à oxidação a 110°C (Mín.)	H	8	6	–
Teor de água (Máx.)	mg/kg	200±50 (produtor) 200±150(distribuidor)	500	500

Fonte: LÓBO et al., 2009 (adaptado).

Dentre os parâmetros considerados na tabela 1, incluem-se os referentes ao diesel mineral e, adicionalmente, os específicos à indústria óleoquímica. As principais características são comentadas a seguir.

2.7.1 Poder calorífico

O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de energia interna armazenada nas ligações químicas do material combustível. Considerando que os compostos orgânicos são formados basicamente de hidrogênios e carbonos, e que o hidrogênio possui um poder calorífico superior (28.700 kcal/kg contra 8.140 kcal/kg do carbono), o poder calorífico do combustível tende a manter uma relação de direta proporcionalidade com a quantidade de hidrogênios na molécula.

Considerando uma mesma quantidade de massa, o biodiesel apresenta menor poder calorífico que o diesel mineral. A presença de compostos aromáticos no petrodiesel é uma das características que justifica esse fato. Entretanto, ao comparar o poder calorífico por unidades de volume, o biodiesel apresenta vantagem devido a sua maior densidade. Na prática, a utilização de biodiesel implica na diminuição do conteúdo energético em torno de 10% (KNOTHE et al., 2005). Outra implicação dessa diferença no poder calorífico se reflete no consumo de combustível, uma vez que para fornecer o mesmo conteúdo energético que o diesel mineral, o biodiesel necessitará de uma quantidade maior em massa (considerando um motor que opere no mesmo ciclo).

2.7.2 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor refere-se à temperatura na qual uma substância líquida libera vapores em quantidades suficientes para formar uma mistura inflamável com o ar. Nesse aspecto os óleos vegetais tendem a apresentar um ponto de fulgor superior ao diesel mineral, constituindo-se em produtos de armazenamento seguro. Entretanto, com a adição de álcool na composição o ponto de fulgor tende a diminuir proporcionalmente com a diminuição do tamanho da cadeia do álcool (KNOTHE et al., 2005). Em relação a esse parâmetro o valor mínimo estipulado pela ANP é de 100°C, enquanto que a norma europeia prevê o mínimo de 120 °C e a norma americana 130 °C. É possível observar que a norma americana é a mais rigorosa, refletindo a preocupação com os efeitos que as temperaturas drasticamente elevadas (e intensificadas por um ambiente isolado de armazenamento) possam causar.

2.7.3 Número de cetanos

O número de cetanos está relacionado à qualidade na ignição do combustível no interior do motor. É obtido comparativamente ao desempenho de uma mistura de cetano (n-hexadecano) e alfa-metilnaftaleno (ou heptametilnonano) que proporcionem mesmo tempo de ignição. Quanto maior o número de cetano mais rapidamente ocorrerá o início da combustão. Todavia, é importante que o combustível apresente uma faixa de cetanos entre 30 a 60. Um valor inferior pode ocasionar acúmulo de resíduos (da combustão) no interior do motor, acréscimo nas emissões gasosas, desgaste precoce do motor, dificuldades na partida a frio e perda de desempenho. Quando esse índice ultrapassa o limite máximo, o combustível reage tão rapidamente que pode danificar o motor.

O número de cetanos no biodiesel tem ligação direta com o tipo de matéria-prima utilizada, apresentando valores maiores com o aumento da cadeia carbônica e diminuindo à medida que aumenta o grau de insaturação (LIMA, 2004). Dessa

forma, o biodiesel tende a apresenta maior número de cetanos que o petrodiesel. O valor mínimo aceitável para o biodiesel segundo a norma EN 14214 é de 51, enquanto que a norma ASTM D6751 limita essa característica a não menos que 47. A resolução ANP 45/2014 não faz menção a valores mínimos ou máximos, apenas prevê o registro do valor encontrado (LÔBO et al., 2009).

2.7.4 Lubricidade

A lubricidade é definida como a habilidade do combustível em diminuir o atrito entre superfícies em contato e/ou fricção no interior do motor; evitando assim o seu desgaste prematuro (KNOTHE et al., 2005). Para o petrodiesel a lubricidade está relacionada à existência de estruturas aromáticas policíclicas de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Entretanto, durante a combustão, os compostos de enxofre são oxidados a ácidos sulfúrico e sulfônico com potencial efeito nocivo à saúde, bem como danos ao motor. Além disso, em condições de combustão incompleta, a presença de enxofre no diesel ocasiona a emissão de material particulado. A retirada do enxofre do petrodiesel é possível, porém acarreta perda considerável de lubricidade.

No biodiesel a presença de enxofre pode ser originada pela contaminação da matéria-prima, por isso, todas as normas limitam a quantidade enxofre no biodiesel. Tanto a ANP 45/2014 como a ASTM D6751 permitem no máximo 10 mg/Kg de enxofre. A EN 14214 estabelece o valor máximo de 15 mg/kg. Comparativamente, o biodiesel apresenta maior lubricidade, mesmo sem a presença de tiocompostos, sendo por isso indicada a sua adição ao diesel mineral (LÔBO et al., 2009).

2.7.5 Ponto de nuvem (ponto de névoa ou “cloud point”)

Quando exposto a condições de baixa temperatura, todo combustível tende a apresentar dificuldades de ignição decorrentes da deposição de resíduos no motor. Em geral, quanto maior e mais saturada é a cadeia carbônica maior é a

possibilidade de que isso aconteça (LÔBO et al., 2009). Nesse sentido, ponto de nuvem refere-se à temperatura do início da cristalização do combustível, caracterizada pela turvação do líquido. Para o biodiesel, esse parâmetro depende da matéria-prima utilizada na sua fabricação (FERNANDO et al., 2007), entretanto os monoalquil ésteres tendem a apresentar elevado ponto de nuvem. Esse fato configura uma desvantagem do biodiesel frente ao diesel, embora possa ser alterado pela adição na matéria-prima de óleos menos saturados (GERPEN et al., 2004). Além do ponto de nuvem, dificuldades da ignição do motor (principalmente à frio) podem ser relacionadas à viscosidade, bem como ao ponto de fluidez do combustível (KNOTHE et al., 2005).

2.7.6 Viscosidade

Viscosidade indica a resistência ao escoamento de determinado material líquido, sendo diretamente proporcional ao aumento da cadeia carbônica e do grau de saturação. O óleo já transesterificado (biodiesel) pode apresentar elevada viscosidade pela presença de resíduos de: saponificação, glicerídeos e derivados da oxidação. Se por um lado uma elevada viscosidade afeta diretamente a eficiência na atomização, produzindo resíduos decorrentes da queima incompleta do combustível, uma baixa viscosidade pode ocasionar desgaste prematuro do motor (LÔBO et al., 2009). A resolução da ANP e a norma americana apresentam faixas de viscosidade semelhantes, com a ANP indicando os limites de 3,0 a 6,0 (mm^2/s a 40°C) e a ASTM D6751 estipulando a faixa de 1,9 a 6,0 (mm^2/s a 40°C). A norma europeia por sua vez é a que prevê uma maior variação situando a viscosidade entre 3,5 a 5,0 (mm^2/s a 40°C).

2.7.7 Ponto de fluidez (derramamento ou “pour point”)

O ponto de fluidez equivale à menor temperatura de escoamento do combustível, ou seja, a temperatura mais baixa em que o produto ainda escorre. Para esse parâmetro, quanto menor o valor melhor o combustível, principalmente em regiões de clima frio (ENCINAR et al., 2007). A resolução da ANP e a norma americana não mencionam valores mínimos ou máximos. Na norma EN 14214 o ponto de fluidez é limitado regionalmente.

2.8 Matérias-primas

Tendo em vista que o foco deste trabalho consiste em contribuir com a exploração do potencial bioenergético da Amazônia, especificamente em relação à *Fevillea Cordifolia* L., conhecida como andiroba-de-rama, segue um levantamento das informações sobre as duas espécies de andiroba, ambas pertencentes à mesma família (*Cucurbitaceae*) e ao mesmo gênero (*Fevillea*). São considerados dados etnobotânicos, características físico-químicas, porcentagem de óleo e ensaios de síntese de biodiesel, de modo a estabelecer o potencial bioenergético de cada oleaginosa, delineando assim procedimentos análogos nas produções científicas sobre o assunto.

Convém destacar que a justificativa de utilização da andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) reside na possibilidade do uso de matéria-prima local para a superação do isolamento energético de regiões com difícil acesso. Nesse sentido, tendo em vista o caráter endêmico da espécie na região amazônica, supera-se o obstáculo logístico do transporte de combustível nessas regiões. Ao mesmo tempo vislumbra-se a possibilidade de exploração de subprodutos da extração lipídica, tanto na ração animal como na compostagem. Ademais, o óleo também pode ser aproveitado de inúmeras maneiras que vão além da conversão em biodiesel, sendo que essas outras formas de utilização podem ser presumidas a partir da caracterização do produto.

2.8.1 *Fevillea cordifolia* L.

Andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) corresponde ao nome popular de uma liana escandente semi-lenhosa nativa da região amazônica, pertencente à família *Cucurbitaceae* (GENTRY e WETTACH, 1986). Tendo em vista o seu potencial oleífero, justifica-se o interesse sobre as características do óleo e a viabilidade da produção de biodiesel. Segundo estudos de Aneli e Regiani (2003), a maior porcentagem de óleo se encontra no endosperma das sementes, podendo chegar a 60%.

Quanto ao perfil botânico, a andiroba-de-rama pode ser definida como uma planta com caule semi-lenhoso, sulcado, podendo medir entre 5-15 m de comprimento. As folhas são simples, alternas, dispostas em intervalos de 7 a 9,5 cm, com limbo foliar de forma cordata e medindo 14 cm de comprimento e até 10,5 cm de largura (ASSIS, 2006). Plantas adultas (figura 6) formam uma copa densa sobre as plantas suporte causando, em muitos casos, a morte dessas últimas.



Figura 6. Ramos e folhas da *Fevillea cordifolia* L.
Fonte: ASSIS, 2006.

Os frutos são deiscentes, não carnosos, globosos, de cor verde-brilhante quando maduros, podendo atingir até 20 cm de diâmetro (figura 7). O epicarpo é

semi-lenhoso e quebradiço. Cada fruto apresenta entre 10 e 12 sementes (figura 7) achatadas com formato lenticular e de espessura irregular (FERREIRA et al., 2009). As sementes medem, em média, 5,8 cm de comprimento, 5 cm de largura e 2 cm de espessura (ANELI e REGIANI, 2003).



Figura 7. Frutos e sementes de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.).
Fonte: ASSIS, 2006.

A distribuição da espécie é bastante ampla nos neotrópicos, sendo encontrada desde o sul do México até o norte da Argentina. No Brasil é encontrada em áreas florestais nas regiões Norte, Nordeste, Sul e Sudeste, sempre na presença de florestas inundáveis de águas brancas (provenientes de rios com transporte de sedimentos, tais como o Amazonas, o Purus, o Madeira e o Juruá). Especificamente no Estado do Acre, a sua ocorrência foi confirmada nos municípios de Mâncio Lima, Tarauacá, Sena Madureira, Rio Branco e Xapuri. Destaca-se a abundância de frutos apresentada na região ao longo do rio Purus, divisa com o Estado do Amazonas, favorecendo a dispersão hidrocórica (pela ação dos fluxos de água) dos frutos, que ocorre em função da proximidade de cursos de água (FERREIRA et al., 2009).

O óleo extraído da andiroba-de-rama, de acordo com a literatura etnobotânica, é usado na medicina popular como purgante, antídoto de veneno de cobra, no combate à caspa e como indutor do vômito (GENTRY e WETTACH, 1986; COE e ANDERSON, 2005). Além disso, existem registros da utilização das sementes para aliviar dores de estômago e do óleo extraído das sementes para a iluminação (KEARNS, 1998). Na região do rio Purus, no Acre, os habitantes locais utilizam o óleo para fabricar sabão caseiro e tratar micoses e pruridos na pele

(ASSIS, 2006). O conhecimento empírico dessas comunidades desperta o interesse no perfil fitoquímico da espécie, sendo que Basso et al. (2008) observou nas folhas de andiroba-de-rama a presença de taninos, flavonóides, mucilagem, saponinas, glicosídeos cardiotônicos, alcalóides, antraderivados e cumarina. Além disso, através de ensaios cromatográficos (CCD) foi possível observar semelhança no valor do fator de referência do óleo de andiroba-de-rama com um padrão de cucurbitacina (JÚNIOR, 2008).

Em Aneli e Regiani (2003) foi confirmado o alto teor de óleo das sementes, sendo também observado que o mesmo apresenta características físico-químicas semelhantes a alguns óleos vegetais comercializados atualmente. Quanto à constituição em ácidos graxos, no trabalho de Gentry e Wettach (1986) foram auferidos por cromatografia gasosa o teor de ésteres metílicos dos ácidos graxos obtidos das sementes de *Fevillea cordifolia* L., conforme tabela 2.

Tabela 2. Perfil de ácidos graxos do óleo de *Fevillea cordifolia* L.

Ácidos graxos	Átomos de carbono	Ocorrência (%)
Palmítico	C16:0	21
Esteárico	C18:0	42
Oléico	C18:1	14
Linoléico	C18:2	7

Fonte: GENTRY e WETTACH, 1986.

Observa-se na tabela 2 a maior porcentagem de ácido esteárico, o qual tem aplicações industriais específicas, como por exemplo no endurecimento de ceras e na distensão da borracha (GENTRY e WETTACH, 1986). De modo geral, observa-se predominância de ácidos graxos saturados, os quais por sua vez explicam a tendência de formação de estruturas semi-sólidas quando o óleo é deixado em exposição no ambiente.

Para efeito de comparação quanto ao perfil de ácido graxos, em Basso et al. (2006) foram avaliados os perfis cromatográficos (CG-EM) de duas amostras do óleo, uma obtida pela prensagem de sementes previamente aquecidas em banho-maria para retirada do estojo escleroso externo, e outra obtida pela prensagem

hidráulica integral das sementes. Foi constatado que o óleo obtido da amêndoa de andiroba-de-rama apresenta maior proporção de ácido palmítico, C16:0, porém menor proporção de ácido esteárico, C18:0, do que o óleo obtido da semente integral. A presença em maior proporção de ácidos graxos saturados aponta para uma maior resistência à degradação do óleo de andiroba-de-rama, porque esses ácidos são menos susceptíveis à oxidação. Em relação às características físico-químicas do óleo, foi observado um pH mais ácido e uma maior viscosidade para a amostra obtida com aquecimento prévio das sementes.

Nesse sentido, as características do óleo de andiroba-de-rama justificaram a sua inclusão no projeto sobre o “Estudo do Potencial de Produção de Biodiesel no Vale do Acre”, finalizado em 2008 e realizado pela Universidade Federal do Acre - UFAC (REGIANI et al., 2008). De acordo com o relatório final desse projeto é possível observar baixo teor de umidade (2,1%) e alto conteúdo de proteínas (49,5%) e lipídios (60,2%) (SOUZA et al., 2006b; 2007), conforme tabela 3 :

Tabela 3. Resultados da análise centesimal de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.).

Componentes	% em massa
Umidade	2,1
Cinzas	2,1
Lipídios	60,2
Proteínas	49,5
Fibras	2,9

Fonte: SOUZA et al., 2006b; 2007.

Apesar dos resultados aparentemente animadores para a produção de biodiesel, convém observar que a somatória dos dados na tabela 3 ultrapassam os 116%, mesmo sem a inclusão dos carboidratos, que geralmente são calculados por diferença. Isso presume a existência de equívocos significativos em um (ou mais) dos valores listados. Para efeito de comparação, em Gentry e Wettach (1986) foi encontrado o valor de 57% para o conteúdo lipídico presente nas amêndoas.

Na pesquisa desenvolvida por Souza et al. (2007) a extração do óleo foi realizada por solvente (hexano) à quente, em sistema do tipo soxhlet, e por

maceração. Sendo que cada tipo de extração resultou na obtenção de óleos com características físico-químicas diferentes, conforme tabela 4.

Tabela 4. Características do óleo de andiroba-de-rama obtido por extração com hexano.

Características	Extração à frio	Extração à quente
Acidez (mg KOH/g)	2,4	1,4
Densidade no picnômetro (25°C)	0,7	1,1
Iodo (mg I ₂ /100g)	10,8	8,5
Saponificação (mg KOH/g)	207,7	166,5
Peróxido (mg/Kg)	8,5	1,54

Fonte: SOUZA et al., 2007.

Como resultado, foi observado que a extração à frio (por maceração) produziu um óleo mais degradado, se comparado com a extração à quente (sistema soxhlet). Esse fato foi constatado a partir da comparação do índice de acidez do óleo obtido por extração à frio (2,4 mg KOH/g), com o óleo obtido por extração à quente (1,4 mg KOH/g), além do fato de que o índice de peróxido do óleo obtido por maceração (8,5 mg/Kg) ser mais de cinco vezes maior que o óleo obtido pelo sistema soxhlet (1,54 mg/Kg). A dedução do estado de degradação a partir desses índices pode ser compreendida tendo em vista que o índice de acidez está relacionado à existência de ácidos graxos livres, os quais são característicos de óleos degradados, bem como um elevado índice de peróxido indica a ocorrência de compostos oxidados, ou seja, em fase de deterioração. Outro dado relevante para um óleo vegetal com pretensões à produção de biodiesel é o índice de saponificação (indicativo do tamanho médio das moléculas), uma vez que algumas características do biodiesel, como o número de cetano, o calor de combustão e os pontos de fusão e ebulição, mantem uma relação de direta proporcionalidade com o tamanho da cadeia. Essas características tendem a aumentar com o aumento da cadeia carbônica dos ésteres. Além disso, o baixo índice de iodo (indicativo do grau de insaturação) corrobora com o resultado encontrado na análise por CG-EM (BASSO et al., 2006; GENTRY e WETTACH, 1986), que evidencia a presença majoritária de ácido palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), favorecendo também o acréscimo das características

anteriormente citadas. Em contrapartida, quanto mais saturado o óleo menor será a fluidez, afetando assim a viscosidade final do biocombustível (SILVA, 2005).

Além da extração por solvente, foram realizadas tentativas de extração por prensagem com a utilização de sistema do tipo rosca-sem-fim (Ecirtec MP40 e Ominsa OM 40). O acréscimo da temperatura do óleo, característico do sistema, levou a formação de compostos poliméricos no interior da câmara de extração com consequente obstrução da saída de óleo. Com o objetivo de aumentar o teor de fibras foi misturada casca de arroz à farinha engordurada. Entretanto, o resultado não foi satisfatório, sendo observada a formação de material polimérico mais rígido que no caso anterior e o pouco óleo extraído foi degradado devido a elevada temperatura. Isso foi constatado pela solidificação do óleo à temperatura ambiente (33°C) e alterações organolépticas.

Em relação aos ensaios de síntese do biodiesel, foram realizados estudos sobre a transesterificação do óleo por rota etílica (SOUZA et al., 2006a). Em um primeiro momento foram utilizados 30 mL de alcóxido (solução 1% de NaOH em álcool etílico absoluto, seco sob CaO) e 100 mL de óleo à temperatura de 50°C. Em seguida foram utilizados 55 mL do alcóxido para a mesma quantidade de óleo, mantendo-se as condições do primeiro ensaio. Ao término da reação foram acrescentados 20 mL de glicerina com o intuito de acelerar a separação de fases. A conversão em ésteres etílicos foi confirmada através de análise qualitativa em cromatografia em camada delgada, em comparação com os cromatogramas do óleo de soja e do biodiesel do óleo de soja (FERRARI et al., 2005).

2.8.2 *Fevillea trilobata* L.

Conhecida popularmente como fel de paca, paca-piá, nhandiroba ou gindiroba, pertence à família Cucurbitaceae e tem ocorrência tanto no Brasil quanto em países ao norte da América do Sul (CORRÊA, 1984), podendo ser classificada como uma planta dióica, oleaginosa e perene. Tem como habitat natural regiões ricas em matéria orgânica, em sua maioria lugares úmidos, onde a ação das águas propicia constante renovação do solo (SILVEIRA, 1949).



Figura 8. Sementes maduras de *Fevillea trilobata* L.
Fonte: TUPINAMBÁ et al., 2007.

O maior percentual de óleo se encontra nas sementes, podendo chegar a até 70% (RAMOS, 1985), o que justifica a sua utilização para produção de biodiesel. Além disso, o óleo apresenta uso na medicina popular com aplicação tópica para picadas de cobras, de escorpião e abelha, bem como tratamento antirreumático (CORRÊA, 1984; CASTRO, 1940).

Em Tupinambá et al. (2007) a extração de óleo obteve um rendimento de 68,5% em relação a massa das amêndoas utilizadas na extração, enquanto que o biodiesel produzido apresentou um rendimento de 55,5 a 62,8% em comparação ao volume de óleo inicial.

Em Ventura e Paulo (2000) a caracterização das sementes revelou uma composição de 71,7% de amêndoa, 27% de casca e 1,3% de mesocarpo. A tabela 5, a seguir, apresenta os resultados do perfil de ácidos graxos obtido por CG, na qual é possível observar a presença de 47% de gordura saturada.

Tabela 5. Perfil de ácidos graxos da *Fevillea trilobata* L.

Ácidos graxos	Estrutura	Ocorrência (%)
Ácido palmítico	C16:0	26,53
Ácido esteárico	C18:0	20,47
Ácido Oleico	C18:1	10,86
Ácido linoleico	C18:2	7,97

Fonte: VENTURA e PAULO, 2000.

A análise centesimal (tabela 6) tanto da amêndoa quanto do mesocarpo indicam valores elevados de lipídios. Embora inferior ao valor reportado por Ramos (1985), esse índice ainda supera a composição de lipídios encontrada na maioria das sementes oleaginosas comercializadas (soja e algodão, por exemplo).

Tabela 6. Resultados da análise centesimal da *Fevillea trilobata* L.

Componentes (%)	Amêndoa	Mesocarpo
Umidade	5,64	4,18
Lipídios	51,48	37,38
Proteínas	33,1	31,1
Fibras	1,85	6,30
Amido	8,1	-
Cinzas	0,046	0.035

Fonte: VENTURA e PAULO, 2000.

Devido às suas características fortemente purgativas e eméticas, o óleo não é viável para o consumo humano, entretanto Pesce (1941) sugere que ele pode ter utilidade, além do caráter medicinal, como verniz e tinta. Na tabela 7 são apresentadas algumas características físico-químicas do óleo obtido da amêndoa de *Fevillea trilobata* L.

Tabela 7. Características do óleo de andiroba (*Fevillea trilobata* L.).

Índices	Unidades	Resultados
Acidez	% ácido oleico	1,50
Ponto de fusão- inicial	°C	27
Ponto de fusão- término	°C	34
Iodo	g I ₂ /100g	70,7
Saponificação	µg/mL	191,4
Matéria insaponificável	%	0,40
Refração	(Zeiss 40°C)	70,7

Fonte: PESCE, 1941

Embora o índice de acidez esteja condicionado às técnicas adequadas de extração, pode-se inferir que o resultado de acidez apresentado na tabela 7 corrobora para utilização dessa espécie na produção de biocombustível. Além disso, o resultado do índice de iodo evidencia um óleo menos insaturado que o óleo de soja (que apresenta índice de iodo entre 120 a 141g I₂/100 g), garantindo uma maior resistência à degradação. Um baixo grau de insaturação diminui, também, a tendência à polimerização do produto final (biodiesel), com a formação de “goma” no interior do motor, sendo que essa característica indesejada acentua-se com a existência de muitas insaturações (>>115%) (KNOTHE, 2002; PASCHKE e WHEELER, 1949).

2.8.3 Comparação entre as espécies de andiroba

De acordo com os dados encontrados na literatura, foi possível montar a tabela 8, que dispõe em paralelo os resultados do perfil de ácidos graxos de ambas as espécies de andiroba citadas.

Tabela 8. Perfil de ácidos graxos da *F. cordifolia* L e da *F. trilobata* L.

Ácidos graxos	<i>F. cordifolia</i> L.^a	<i>F. trilobata</i> L.^b
Palmítico (16:0)	21	26,53
Esteárico (18:0)	42	20,47
Oléico (18:1)	14	10,86
Linoléico (18:2)	7	7,97

^aDados auferidos por Gentry e Wettach (1986).

^bDados auferidos por Ventura e Paulo (2000).

A interpretação dos dados da tabela 8 permite concluir que as duas espécies apresentam predominantemente ácidos graxos saturados, com destaque para o valor do ácido esteárico presente na *Fevillea cordifolia* L. Tais valores, juntamente com as propriedades organolépticas pouco convidativas, desabonam pretensões relativas à utilização das espécies para a alimentação humana; uma vez que tais estruturas são prejudiciais à saúde. Todavia, convém mencionar que essa constituição indica óleos pouco propensos à degradação.

No que tange aos resultados da composição centesimal, na tabela 9 são apresentados os resultados obtidos por Souza et al.(2007) para a *F. cordifolia* L. e Ventura e Paulo (2000) para a *F. trilobata* L.

Tabela 9. Composição centesimal *Fevillea cordifolia* L. e *Fevillea trilobata* L.

Composição (%)	<i>F. cordifolia</i>^a		<i>F. trilobata</i>^b
	Amêndoa	Amêndoa	Mesocarpo
Umidade	2,1	5,64	4,18
Cinzas	2,1	0,046	0,035
Proteínas	49,5	33,1	31,1
Lipídios	60,2	51,48	37,38
Fibras	2,9	1,85	6,30
Carboidratos	-	8,1	-

^aDados auferidos por Souza et al. (2007).

^bDados auferidos por Ventura e Paulo (2000).

Em análise aos dados apresentados na tabela 9 conclui-se que as duas espécies são constituídas principalmente de lipídios, confirmando o perfil dessas sementes para a exploração da energia de biomassa. Em segundo plano é possível observar a ocorrência de quantidades significativas de proteínas, das quais é possível extrair aminoácidos com grande valor nutricional para seres heterótrofos, o que justifica a apreciação da espécie por animais silvestres. Por fim, cabe ressaltar que a baixa umidade encontrada para ambas as sementes proporciona maior durabilidade aos frutos, tendo em vista a escassez de água para o desenvolvimento de microorganismos.

Analogamente ao apresentado na comparação centesimal anterior, a tabela 10 apresenta dados físico-químicos do óleo de ambas as espécies.

Tabela 10. Características físico-químicas do óleo de *Fevillea cordifolia* L. e de *Fevillea trilobata* L.

Características	<i>Fevillea cordifolia</i> L. ^a		<i>F. trilobata</i> ^b
	Por solvente à frio	Por solvente à quente	Por solvente à quente
Acidez (mg KOH/g)	2,4	1,4	2,98*
Iodo (mg I ₂ /100g)	10,8	8,5	70,7
Saponificação (mg KOH/g)	207,7	166,5	191,4

*Valor convertido em mg KOH/g pela multiplicação do valor em ácido oleico por 1,99.

^aDados auferidos por Souza et al. (2007).

^bDados auferidos por Pesce (1941).

Primeiramente é oportuno salientar que os dados apresentados para comparação na tabela 10 são de conhecimento essencial em espécies com pretensão à obtenção de biodiesel. Nesse sentido, um reduzido teor de acidez (como o apresentado pelas duas espécies) indica um óleo menos susceptível a reações indesejáveis, tais como a saponificação. Além disso, o índice de iodo, que indica a ocorrência de insaturações, pressupõe um óleo com maior durabilidade. Nesse quesito conclui-se que o óleo de *Fevillea Cordifolia* L. é menos propenso a oxidação que o óleo de *Fevillea trilobata* L. Este último, por apresentar mais insaturações, requer maiores cuidados na forma de armazenamento, bem como no tempo de estocagem para evitar a deterioração do produto.

Por fim, pode-se observar similaridade entre o índice de saponificação do extrato lipídico da *Fevillea cordifolia* L. (obtido à frio) e seu equivalente análogo (*Fevillea trilobata* L.). Isso aponta para cadeias carbônicas de comprimento semelhante, uma vez que a partir do índice de saponificação é possível determinar a massa molar média dos triglicerídios presentes no óleo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta dos frutos de andiroba-de-rama

Em consonância ao estudo dos aspectos ecológicos realizado por Assis (2006) a coleta dos frutos de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) ocorreu na região do médio rio Purus, município de Boca de Acre, Estado do Amazonas; especificamente na área da Fazenda Barra Nova e circunvizinhança (8°52'35,6"S; 68°40'18,3"W). O acesso até essa localidade ocorreu a partir da cidade acriana de Sena Madureira, seguindo em rota fluvial pelos rios Iaco e Purus.

Tendo em vista que na ocasião da viagem não havia disponibilidade de frutos, o trabalho de coleta foi designado a um residente local, que foi orientado a entregar os frutos no município de Sena Madureira. Após coleta, os frutos foram quebrados e as sementes selecionadas, limpas e secas em estufa de circulação de ar a 60°C por 5 horas.

3.2 Análise biométrica das sementes de andiroba-de-rama

A primeira análise consistiu na mensuração biométrica das sementes, determinando, com o auxílio de um paquímetro digital, as dimensões de largura, comprimento e espessura de 100 sementes selecionadas aleatoriamente das amostras previamente tratadas. Além disso, a massa das sementes também foi determinada, utilizando-se para tal fim uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais.

3.3 Análise centesimal das sementes de andiroba-de-rama

Consistiu na determinação dos percentuais de umidade, lipídios, cinzas, fibras, proteínas e carboidratos (obtido por diferença) presentes nas amêndoas. As análises foram realizadas em consonância com as metodologias sugeridas pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Para obtenção das amêndoas foi utilizado um quebrador de castanhas. Em seguida as amêndoas foram trituradas com auxílio de um liquidificador de modo a aumentar a superfície de contato da amostra.

3.3.1 Perda por dessecação (teor de umidade)

Foram pesados 5 gramas da amostra em um béquer tarado em estufa a 105°C por 1 hora, resfriado em dessecador e pesado. Em seguida o conjunto (béquer+ amostra) foi colocado em estufa a 105°C por 3 horas e, posteriormente, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. A operação foi repetida até peso constante. A umidade foi calculada com base na equação 1:

$$Umidade\% = \frac{100x(m_{úmida}-m_{seca})}{m_{úmida}} \quad (1)$$

3.3.2 Resíduo por incineração (teor de cinzas)

Pesaram-se 5 gramas da amostra em cadinhos de porcelana, tarado em mufla a 550°C por 1h, resfriado em dessecador e pesado. As amostras foram posteriormente incineradas até parar de emitir fumaça e em seguida colocadas na mufla até formar cinzas bem claras. O sistema foi deixado esfriar em dessecador até

temperatura ambiente e o conjunto foi pesado. O teor de cinzas foi calculado utilizando a equação 2.

$$\text{Cinzas} = \frac{m_{\text{cinzas}} \times 100}{m_{\text{amostra}}} \quad (2)$$

3.3.3 Teor de proteínas

Foram pesados 1 grama da amostra, envolvida em papel para fumo. Em seguida, a porção foi colocada em um tubo Kjeldahl no qual foram adicionados 25 mL de ácido sulfúrico e cerca de 6 g de mistura catalítica (dióxido de selênio, sulfato de cobre e sulfato de sódio na proporção de 1:10:100). A mistura foi então deixada em aquecimento até que todo material fosse digerido e a solução se tornou azul-esverdeada. Nesse ponto a mistura foi aquecida por mais uma hora e posteriormente foi aguardado o resfriamento. Paralelamente, em um erlenmeyer de 250 mL colocaram-se 25 mL de ácido bórico 4%, pingaram-se algumas gotas de indicador misto vermelho/azul de metila e o tubo foi adaptado no aparelho destilador; atentando para o nível da água no aparelho. Em seguida foi adicionada água filtrada por osmose e 100 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 40%. O aparelho foi ligado, sendo então esperada a formação de bolhas. Por fim 100 mL de solução digerida no aparelho foram recolhidos no erlenmeyer e titulados com ácido clorídrico 0,1 mol/L. O teor de proteínas foi calculado utilizando a equação 3:

$$\text{Proteínas} = \frac{V \times 0,0014 \times 5,75 \times 100}{m_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

Sendo que:

V corresponde ao volume (em mililitros) gasto na titulação;

m_{amostra} corresponde à massa inicial da amostra (em gramas).

3.3.4 Teor de lipídios

Em um cartucho de celulose pesaram-se 5 gramas da amostra, cobrindo o orifício superior com algodão desengordurado. O cartucho foi então colocado em um extrator soxhlet, ao qual foi adaptado um balão de 250 mL (com pérolas de ebulição) previamente seco em estufa, resfriado em dessecador e pesado antes do uso. Éter de petróleo foi adicionado como solvente no extrator em quantidade suficiente para cobrir o cartucho por 2 vezes. O sistema foi levado para extração por 8 horas. Após a extração o solvente foi recuperado e o balão foi levado à estufa por 1 hora sob temperatura de 105°C. Posteriormente o balão foi resfriado em dessecador e pesado. O aquecimento e o resfriamento foram repetidos até peso constante. Para obter o teor de lipídios foi utilizada a equação 4:

$$\text{Lipídios} = \frac{m_{\text{óleo}} \times 100}{m_{\text{amostra}}} \quad (4)$$

Sendo que:

$m_{\text{óleo}}$ corresponde à diferença mássica entre o balão com óleo e o balão vazio.

3.3.5 Teor de fibras

Inicialmente 2 gramas da amostra foram pesados e desengordurados pelo método de extração de soxhlet, colocando-os em tubo de refluxo. Adicionaram-se 2 gramas de ácido tricloroacético dissolvido em 70 mL de ácido acético 70%. Em seguida adicionaram-se 5 mL de ácido nítrico e o sistema foi deixado em refluxo durante 40 minutos. A solução foi então filtrada sob ação de vácuo em cadinho de fundo de porcelana, tarado em estufa a 105°C. O cadinho foi lavado com água fervente até que o pH da água de lavagem não fosse ácido. O cadinho foi então levado à estufa por 24 h e posteriormente resfriado em dessecador. Posteriormente

o sistema foi pesado e em seguida levado à mufla para incineração. Após resfriamento em dessecador a amostra foi pesada, sendo que a perda de peso (antes e depois da incineração) é igual à quantidade de fibra bruta. O cálculo do percentual de fibras foi realizado por intermédio da equação 5:

$$\mathbf{Fibras\ \% = \frac{m_{fibras} \times 100}{m_{amostra}}} \quad (5)$$

3.4 Extração do óleo

Após prévia secagem, as amêndoas foram trituradas e imersas em hexano (em quantidade necessária para encobrir o material por completo) dentro de um balão de fundo redondo de 6 L. Em seguida foi adaptado ao balão um condensador e uma manta de aquecimento regulada à temperatura de ebulição branda (aproximadamente 60°C). O sistema foi deixado em refluxo por 8 horas e a mistura resultante foi filtrada. Por fim, com auxílio de um evaporador rotativo o óleo foi concentrado.

3.5 Análises físico-químicas do óleo

3.5.1 Índice de acidez

Em um erlenmeyer de 125 mL foram pesados 2 gramas da amostra completamente líquida e homogênea. Em seguida foram adicionados 25 mL de solução neutra de éter-álcool na proporção de 2:1. Após agitação, duas gotas de fenolftaleína foram incorporadas a solução. A posterior titulação foi realizada com um padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol dm⁻³ até coloração rósea persistente (30

segundos no mínimo). O índice de acidez foi então calculado por meio da equação 6.

$$IA = \frac{M_{NaOH} \times 56,1 \times V_{NaOH} (mL)}{m_{amostra} (g)} \quad (6)$$

Onde:

M_{NaOH} corresponde à molaridade da solução de NaOH;

V_{NaOH} corresponde ao volume de NaOH gasto na titulação.

3.5.2 Densidade no picnômetro

A amostra foi adicionada em um picnômetro previamente pesado em balança analítica, com cuidado para evitar a formação de bolhas. Depois de tampado, o recipiente foi colocado em um banho-maria ajustado para a temperatura desejada (40°C) por 30 minutos. Em seguida, o picnômetro foi retirado do banho, seco e pesado. A equação 7 expressa o cálculo utilizado para a obtenção da densidade.

$$d = \frac{(m_{picnômetro+óleo} - m_{picnômetro})}{V_{picnômetro}} \quad (7)$$

3.5.3 Saponificação

Em um frasco erlenmeyer foram pesados 2 gramas da amostra e posteriormente foram adicionados 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%. Após a incorporação de um sistema de refluxo, o conjunto foi submetido à ebulição branda por 30 minutos. Posteriormente, foi aguardado o

resfriamento e em seguida adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína. A solução foi então titulada com HCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ até o desaparecimento da coloração rósea. Após a realização de um prova em branco, a mensuração da quantidade de hidróxido de potássio que efetivamente reagiu foi obtida pela subtração do volume gasto no teste em branco pelo volume gasto na amostra. Por fim, o índice de saponificação foi calculado utilizando a equação 8:

$$IS = \frac{M_{\text{HCl}} \times (V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times 56}{m_{\text{amostra}}} \quad (8)$$

Na qual:

M_{HCl} corresponde à molaridade da solução de HCl;

V_{branco} corresponde ao volume gasto na titulação do teste em branco;

V_{amostra} corresponde ao volume gasto na titulação da amostra.

3.5.4 Viscosidade cinemática em copo Ford

Após prévio nivelamento do copo Ford, o orifício inferior foi obstruído com o dedo e a amostra foi adicionada até o limite máximo do copo. Foram esperados alguns segundos para a possível emersão de bolhas de ar. Com o auxílio de uma placa de vidro, a superfície do líquido foi nivelada de modo a eliminar excessos. Utilizando-se um cronômetro, mediu-se o tempo de início e término do escoamento, sendo paralelamente anotada a temperatura do óleo. Foi utilizado um copo Ford com orifício de número 3. A equação 9 foi utilizada na obtenção da viscosidade cinemática.

$$\text{Viscosidade cinemática}(29^{\circ}\text{C}) = [(2,314 t) - 15,200] \quad (9)$$

Na qual:

t corresponde ao tempo (em segundos) decorrido durante o escoamento total da amostra.

3.5.5 Ponto de fusão

A extremidade de um tubo capilar foi mergulhada na amostra liquefeita, de forma a obter uma coluna de pelo menos 15 mm. Com a utilização de uma fonte de calor, a extremidade onde está localizada a amostra foi obstruída, com cuidado para não atingir o óleo. O capilar foi então arrefecido em refrigerador sob temperatura na faixa de 4 a 6°C durante 16 horas. Em seguida, o capilar foi preso junto a um termômetro de tal forma que a extremidade fechada ficou para baixo, em direção ao bulbo do termômetro. O conjunto foi colocado imerso em etilenoglicol previamente resfriado em quantidade suficiente para cobrir toda a fração do tubo capilar que contém a amostra. Sob agitação constante, o etilenoglicol foi lentamente aquecido, na faixa de 0,5°C/minuto. O ponto de fusão correspondeu à temperatura que a amostra torna-se completamente transparente.

3.6 Ensaio de transesterificação

As reações de transesterificação objetivaram avaliar a viabilidade da conversão do óleo de andiroba-de-rama sob influência de dois diferentes álcoois, no caso metanol e etanol, bem como diferentes catalisadores alcalinos, especificamente NaOH e KOH. A utilização de álcoois distintos possibilitou mensurar a eficiência da conversão dos triglicerídeos em biodiesel em função do tamanho da cadeia carbônica do álcool. Além disso, a catálise básica foi escolhida por apresentar melhor relação tempo-rendimento. Nesse aspecto, com a variação do tipo de catalisador foi pretendido avaliar a ordem de eficácia prevista na literatura. As demais condições experimentais foram estabelecidas em observância aos

parâmetros ideais citados na literatura, de tal forma a temperatura foi de 60°C, a razão molar álcool:óleo foi de 6:1 e o tempo reacional foi de 60 minutos. Além disso, considerando a diferença que existe entre as massas molares das bases utilizadas, a concentração do catalisador foi estabelecida em 1% para o NaOH e 1,4% para o KOH, de modo a equalizar o conteúdo molar.

A reação foi realizada em pequena escala, sendo utilizado como sistema reacional, um balão de fundo redondo de 125 mL imerso em um béquer contendo glicerina e sobre uma placa de aquecimento com função de agitação. Para evitar a evaporação do álcool, o conjunto foi acoplado a um sistema de refluxo. A este conjunto foram adicionados 30 mL de óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) e a solução alcóolica do catalisador. O catalisador foi previamente preparado pela determinação da massa necessária em associação ao volume de álcool equivalente a 6 vezes o número de mols do triglicerídeo. Após a inclusão de todos os reagentes a homogeneização foi garantida por meio de um agitador magnético e a temperatura foi monitorada com auxílio de um termômetro. Na figura 9 é possível visualizar todo sistema utilizado na transesterificação.



Figura 9. Sistema utilizado na transesterificação do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.).

Ao término da reação a solução resultante foi alocada em um funil de decantação, juntamente com 10 mL de glicerina para acelerar a separação de fases, conforme figura 10.



Figura 10. Etapa de decantação da glicerina.

Uma vez retirada a glicerina, a fase contendo ésteres alquílicos foi lavada com HCl 0,5%, de maneira a neutralizar possíveis resíduos da base, e retirar traços do álcool ou mesmo de glicerina (figura 11). Posterior à consequente decantação, o produto foi seco com sulfato de sódio anidro e depois filtrado.



Figura 11. Etapa de lavagem do biodiesel.

É importante ressaltar que todos os ensaios foram realizados em triplicata, com exceção da reação que envolveu metanol e NaOH a qual foi realizada em duplicata em virtude da quantidade limitada de óleo. Após a realização de todos os experimentos de transesterificação foram obtidos quatro produtos diferentes, agrupados de acordo com o tipo de álcool e catalisador utilizados, os quais são:

- ✓ Produtos da reação do óleo com etanol e NaOH (três amostras);
- ✓ Produtos da reação do óleo com etanol e KOH (três amostras);
- ✓ Produtos da reação do óleo com metanol e KOH (três amostras);
- ✓ Produtos da reação do óleo com metanol e NaOH (duas amostras).

3.7 Cromatografia em camada delgada- CCD

De modo a avaliar qualitativamente a ocorrência da conversão dos triglicerídeos do óleo de partida em ésteres monoalquílicos, foram realizadas revelações cromatográficas em comparação a padrões estabelecidos na literatura (FERRARI et al., 2005). Para esse fim cada um dos produtos das reações de transesterificação, conjuntamente com o óleo in natura, foram dissolvidos em éter de petróleo e posteriormente aplicados em uma placa cromatográfica constituída de sílica (fase estacionária), conforme pode ser visualizado na figura 12.

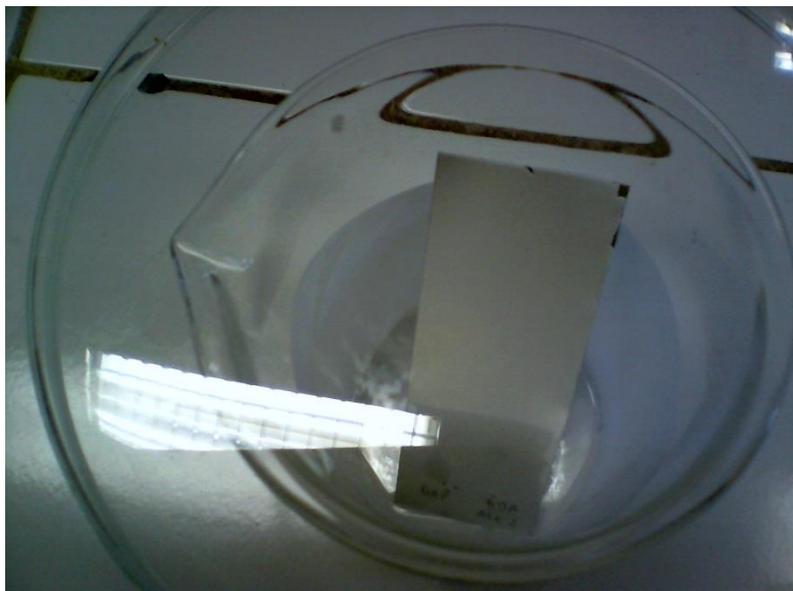


Figura 12. Eluição da fase móvel sobre a placa cromatográfica.

O eluente utilizado foi uma mistura éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:20:1. A posterior revelação da placa cromatográfica foi realizada com vapor de iodo, sendo então possível determinar o índice de retenção (Rf) de cada substância. Nesse ponto foi comparado o valor encontrado com os valores referenciados em Ferrari et al. (2005), de acordo com a tabela 11.

Tabela 11. Rfs de padrões e de amostra de biodiesel de soja obtido a partir de óleo neutro de soja e de óleo de soja usado em fritura (FERRARI et al., 2005).

Composto	Rf
Triglicerídeos	0,54
Ácidos graxos	0,44
Ésteres de ácidos graxos	0,71
Biodiesel do óleo neutro de soja	0,70

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise biométrica

Os resultados da análise biométrica das sementes de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) podem ser visualizados na tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros biométricos das sementes de andiroba-de-rama.

Parâmetros	Mínimo	Média	Máximo	Desvio-padrão
Largura (mm)	40,66	48,49	53,65	2,42
Comprimento (mm)	47,82	52,97	58,98	2,77
Espessura (mm)	17,58	20,91	23,92	1,34
Massa (g)	10,2534	21,8899	27,9086	2,8333

Em apreciação aos resultados obtidos pode-se observar grande semelhança com os dados auferidos em Aneli e Regiani (2003). Além disso, apesar do valor do desvio-padrão não refletir grande variabilidade dimensional, é possível detectar oscilações consideráveis nas medidas de mínimo e de máximo, principalmente em relação à massa. Isso indica que não existe uniformidade no grau de desenvolvimento das sementes, podendo-se encontrar indivíduos totalmente desenvolvidos, bem como indivíduos em desenvolvimento. Esse fato, inclusive, foi constatado empiricamente pela presença de sementes sem amêndoa.

4.2 Análise Centesimal

A tabela 13 apresenta um resumo dos resultados encontrados na análise centesimal, exibindo também os valores de média e desvio-padrão de cada análise.

Tabela 13. Resultados da análise centesimal da amêndoa presente nas sementes de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.).

Composição	Média	Desvio-padrão
Umidade (%)	25,934	0,162
Cinzas (%)	1,17	0,28
Proteínas (%)	17,4	0,4
Lipídios (%)	41,306	0,807
Fibras (%)	7,468	0,421
Carboidratos (%)*	6,7	-

* Calculado por diferença.

Considerando a elevada umidade encontrada ($\frac{1}{4}$ da composição total) nas amêndoas de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.), torna-se necessário pensar em formas de prolongar a durabilidade dos frutos. Isso porque a umidade está intimamente ligada à suscetibilidade de degradação por agentes microbiológicos, uma vez que a água constitui um meio de propagação de micro-organismos. Dessa forma, considerando uma produção em larga escala, é necessário especial atenção ao período e à forma de armazenamento dos frutos, tendo em vista que a qualidade do óleo está relacionada ao estado de conservação das amêndoas. Nos casos em que exista a necessidade de estocagem por longos períodos de tempo, conclui-se pela necessidade da secagem prévia dos frutos e/ou congelamento, minimizando assim a influência biológica na deterioração da espécie.

Quanto ao conteúdo de cinzas, a análise desse componente proporciona um indicativo da quantidade de matéria inorgânica presente na amostra, embora esse valor não contemple os possíveis compostos voláteis, bem como as interações com outros constituintes do material. Além de elementos-traço, o teor de cinzas é composto também de macro e micronutrientes. Esse teor tem reconhecida importância na indústria alimentícia, sendo também um parâmetro secundário de avaliação da qualidade do solo. Com base nisso, o valor encontrado para a quantidade de cinzas (1,17%) pressupõe uma composição minoritária de substâncias inorgânicas. Conclusões aprofundadas sobre o valor nutricional ou a qualidade do solo necessitam de análises qualitativas e quantitativas sobre as

estruturas inorgânicas presentes na amêndoa, constituindo-se dessa forma um campo de pesquisa complementar.

Em termos alimentares, o conhecimento sobre o conteúdo protéico da amostra é indispensável, uma vez que é das proteínas dos alimentos que organismos vivos extraem os aminoácidos essenciais (aqueles que não são sintetizados no próprio corpo). Nesse sentido, o baixo teor de proteínas obtido nas amêndoas de andiroba-de-rama (17,4%) indica uma matéria-prima com pouca disponibilidade de aminoácidos, minimizando, dessa forma, o seu valor nutricional. Todavia, convém destacar que alguns tipos de proteínas apresentam propriedades industrialmente interessantes, tais como: o colágeno, que além de estar presente nos tecidos vivos é responsável pela consistência da gelatina, a proteínas da gema do ovo, que tem propriedades emulsificantes, bem como a proteína encontrada na soja, que possibilita a retenção de água (PARK e ANTONIO, 2006). Nesse sentido, a caracterização das proteínas presentes na espécie pode revelar formas diversificadas de utilização.

No que se refere ao conteúdo energético, o teor de lipídios encontrado (41,306%) indica uma fonte promissora de matéria-prima para síntese de biocombustível; tendo em vista que essas estruturas constituem o componente com maior disponibilidade energética em frutos. De modo geral cada unidade de grama fornece 9 kcal de energia, o que significa mais que o dobro da quantidade fornecida pelas proteínas ou carboidratos (4 kcal cada). É possível detectar que o teor de lipídios da espécie constitui praticamente metade da composição das amêndoas. Essa característica pôde ser observada empiricamente durante a retirada das amêndoas das sementes; ocasiões em que foi palpável a grande quantidade de óleo presente na andiroba-de-rama.

Em relação às fibras, apesar de não fornecerem nutrientes são muito importantes para o bom funcionamento do sistema gastrointestinal. De modo geral, fibras são policassarídeos e lignina que resistem ao processo de digestão. Nesse sentido o teor de fibras é um parâmetro que pode ser utilizado para avaliar o valor nutricional de alimentos, sendo que quanto maior a quantidade de fibras menor é o conteúdo de nutrientes. Dessa forma, o baixo teor de fibras encontrado para a espécie (7,468%) é um indicativo da qualidade dos frutos de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) como fonte de nutrientes. Além disso, considerando o limite

mínimo de ingestão de fibras, recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que é de 25g por dia, seria necessário consumir um total de 334,76g de amêndoas. Admitindo a massa das sementes igual à massa média auferida nesse trabalho (ou seja, 21,8899g) e desconsiderando as cascas, isso significa o consumo de mais de 15 frutos, o que seria impraticável para humanos, considerando as propriedades eméticas das amêndoas (GENTRY e WETTACH, 1986).

Visando maior clareza, os dados da tabela 13 foram convertidos no gráfico presente na figura 13, que apresenta uma perspectiva geral dos componentes percentuais presentes nas amêndoas de andiroba-de-rama.

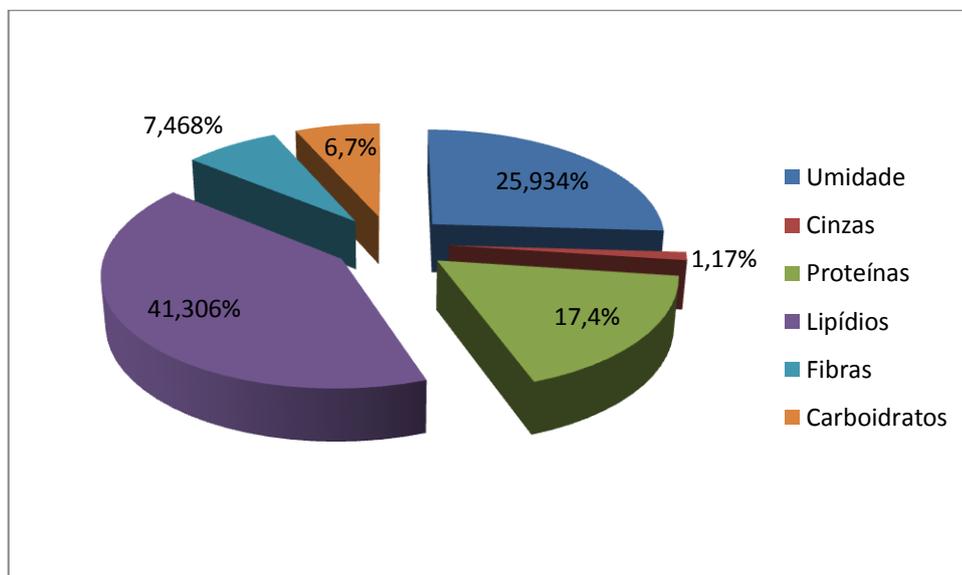


Figura 13. Composição percentual das amêndoas da andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.).

À primeira vista fica evidente que a constituição das amêndoas da *Fevillea Cordifolia* L. baseia-se principalmente de lipídios, umidade e proteínas (nessa ordem). O resultado do teor de lipídios, apesar de inferior aos relatos da literatura, os quais sugerem até 60,2% desse componente (ANELI e REGIANI, 2003; SOUZA et al., 2006b; 2007), ainda aponta para uma espécie com elevada porcentagem de óleo, ratificando a indicação da andiroba-de-rama como fonte promissora de matéria-prima para produção de biodiesel. Para efeito de comparação a figura 14 dispõe lado-a-lado o teor de lipídio de algumas espécies, comumente usadas na

síntese de biodiesel, em confrontação ao resultado obtido para a andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.).

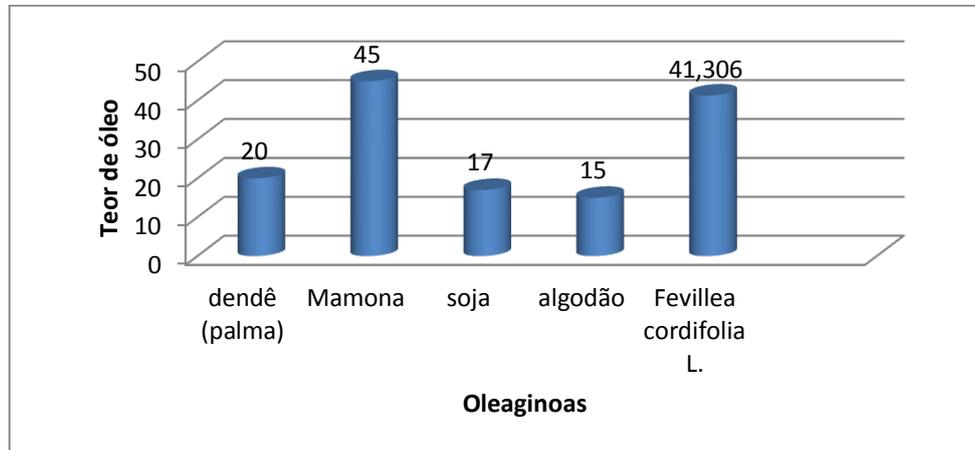


Figura 14. Comparação entre o conteúdo de lipídios obtido para a andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) e algumas oleaginosas utilizadas para síntese de biodiesel.

A análise da figura 14 permite concluir que o teor de lipídios da espécie é equiparável ao rendimento de matérias-primas com larga utilização em síntese de biodiesel, como, por exemplo, a mamona. Convém destacar também que o conteúdo em lipídios contido na andiroba-de-rama é mais que o dobro fornecido pela soja, uma das espécies mais utilizadas para síntese de biodiesel. Além disso, pelo resultado da composição centesimal, é possível vislumbrar outras formas de utilização dos frutos de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.). Analisando os componentes que representam reserva energética (proteínas, carboidratos e lipídios) observa-se um conteúdo energético total de mais de 65%. Embora a utilização para o consumo humano (*in natura*) esteja descartada, uma vez que apresenta propriedades organolépticas fortemente repulsivas, a espécie é muito apreciada pelos animais silvestres que se alimentam dos frutos tão logo estes se desprendem dos ramos. Esse fato aponta para o potencial de exploração da andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) na ração de animais em cativeiro, contribuindo, assim, para o manejo da fauna circunvizinha.

Em comparação aos valores auferidos por Souza et al. (2006b e 2007) para o mesmo fruto, bem como às conclusões de Paulo e Ventura (2000) para frutos da mesma família e gênero (*Fevillea trilobata* L.) é possível identificar significativas

discordâncias em relação (principalmente) ao teor de umidade, proteínas e lipídios. A comparação entre esses três resultados pode ser visualizada na tabela 14:

Tabela 14. Comparação do resultado obtido com dados da literatura.

Composição (%)	F. cordifolia ^a	F. cordifolia ^b	F. trilobata ^c	
	Amêndoa	Amêndoa	Amêndoa	Mesocarpo
Umidade	25,934	2,1	5,64	4,18
Cinzas	1,17	2,1	0,046	0,035
Proteínas	17,4	49,5	33,1	31,1
Lipídios	41,306	60,2	51,48	37,38
Fibras	7,468	2,9	1,85	6,30
Carboidratos	6,7	-	8,1	-

^aResultados obtidos no presente trabalho.

^bResultados obtidos em Souza *et al.* (2006b e 2007).

^cResultados por Ventura e Paulo (2000) para a *Fevillea trilobata* L.

Conforme mencionado anteriormente na revisão da literatura, apesar das diferenças expressivas é importante destacar que a somatória dos valores encontrado por Souza *et al.* (2006b e 2007) ultrapassam os 116% (mesmo sem a inclusão dos carboidratos), indicando uma grande extrapolação da composição total possível. Vale ressaltar também que a composição centesimal da espécie pode ter sido afetada por fatores climáticos, tendo em vista que o período de disponibilidade dos frutos apresentou discordância com os dados da literatura (ASSIS, 2006). Destaca-se, principalmente, a intensificação do período conhecido como “inverno amazônico”, caracterizado dentre outras coisas pela maior incidência de chuvas na região. A comprovação da influência de fatores climáticos no aumento da umidade da espécie constitui um campo de investigação pendente, que, uma vez comprovado, poderia explicar a redução proporcional dos teores de lipídios e proteínas.

4.3 Extração do óleo

O óleo obtido pela extração por solvente (hexano) tem coloração amarela e odor similar ao liberado pelas amêndoas, não sendo dessa forma, convidativo ao paladar. A figura 15 exibe o óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) à temperatura de 26°C. É importante destacar que, apesar do aspecto líquido observado na imagem abaixo, a exposição prolongada ao ambiente tende a solidificar o óleo, ratificando as informações da literatura (GENTRY E WETTACH, 1986).



Figura 15. Óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.).

O rendimento mássico em base úmida da extração do óleo por solvente pode ser observado na tabela 15.

Tabela 15. Rendimento da extração do óleo por solvente (hexano).

Massa da amêndoa (g)	Massa do óleo (mL)	Rendimento (%)
865	185,33	21,0
656	134,1	20,4
310	72,3	23,3

Verifica-se como resultado uma média de rendimento de 21,6% \pm 1,5 o que evidencia uma produtividade em torno de 50% do total de lipídios existentes nas amêndoas. Esse resultado é equivalente (proporcionalmente) aos dados obtidos por Souza et al. (2007) na análise da composição centesimal das tortas residuais após a extração do óleo com sistema soxhlet e por maceração.

É importante destacar que no presente trabalho foi realizada apenas uma extração para cada amostra, tendo em vista que o foco da pesquisa é a reação de transesterificação. Nesse sentido, considerando que a eficiência do sistema soxhlet baseia-se nas sucessivas lavagens da amostra é de se esperar que após extrações consecutivas a soma dos rendimentos parciais seja compatível ao teor total de lipídios.

4.4 Análises físico-químicas do óleo

As considerações estatísticas sobre os resultados obtidos da análise físico-química do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) estão expressos na tabela 16.

Tabela 16. Características físico-químicas do óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.).

Características	Média	Desvio-padrão
Acidez (mg KOH/g)	6,43	0,04
Densidade no picnômetro (40 °C,g/mL)	0,93	0,009
Saponificação (mg KOH/g)	200	1
Viscosidade cinemática (29°C, cSt)	93,06	0,3
Ponto de fusão (°C)	34,7	0,3

Conclui-se, pela tabela 16, que existe grande homogeneidade entre os resultados das repetições analíticas, indicando que os dados auferidos convergem para uma mesma tendência.

Considerando as características almejadas para a síntese de biodiesel, o resultado da acidez indica um óleo com moderada quantidade de ácidos graxos livres. Embora superior ao índice ideal de 2 mg KOH/g (MA e HANNA, 1999) o valor ainda está aquém do limite máximo aceitável sem comprometer significativamente o rendimento da produção de biodiesel, que é de 10 mg KOH/g (PULLEN e SAEED, 2015). Tendo em vista que a acidez está relacionada à forma de extração do óleo e à qualidade dos frutos, torna-se necessário avaliar métodos alternativos de coleta e conservação da espécie, bem como de obtenção do óleo.

O parâmetro densidade está diretamente relacionado com o número de carbonos do composto, ou seja, quanto maior o número de carbonos maior será densidade. Além disso, essa característica também é influenciada pela quantidade de insaturações. A importância da sua mensuração reside na possibilidade de conversão direta da massa em volume (ou vice-versa), além de ser uma constante que pode ser utilizada para atestar a existência ou não de adulterações no produto, podendo também comprovar a eficiência da conversão do óleo em biodiesel (FROEHNER et al., 2007). Em comparação, a densidade do óleo de andiroba-de-rama ($\rho=0,93 \text{ g/mL}$) é em torno de 9% maior que do óleo diesel ($\rho\approx 0,85\text{g/mL}$), entretanto após a reação de transesterificação essa diferença tende a ser minimizada, em função da desestruturação do triglicerídeo.

O índice de saponificação é um indicativo do tamanho médio das cadeias carbônicas, pois quanto menor a cadeia maior será a ocorrência de reações de hidrólise alcalina, conduzindo à obtenção de sabão. Nesse sentido, tendo em vista a quantidade de matéria saponificável, é possível obter a massa molar média do óleo, que nesse caso foi de $841 \pm 4 \text{ g.mol}^{-1}$. A figura 16 apresenta uma comparação entre a massa molar do óleo de andiroba-de-rama e a massa molar de algumas espécies conhecidas.

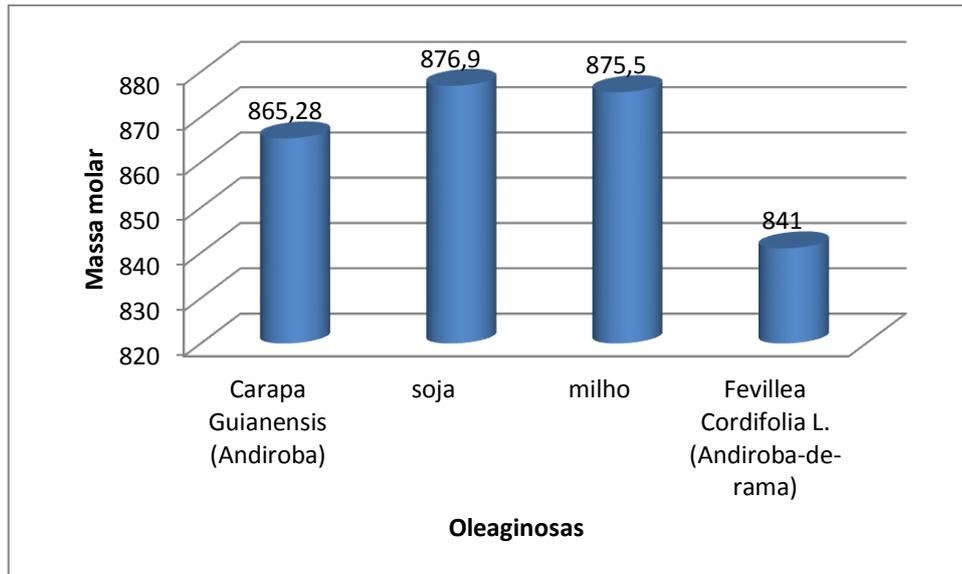


Figura 16. Massa molar da Andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) em comparação com espécies conhecidas.

O tamanho médio das cadeias carbônicas, juntamente com o grau de saturação, tem repercussão direta em parâmetros que certificam a qualidade do biodiesel, em especial o número de cetano e a viscosidade. Considerando unicamente o efeito da cadeia carbônica, o número de cetanos aumenta proporcionalmente com o crescimento da cadeia. Nesse sentido pode-se concluir que o biodiesel de andiroba-de-rama tende a apresentar valores de cetano um pouco aquém em comparação às espécies citadas na figura 15 (*Carapa guianensis*, soja e milho). Entretanto, essa disparidade pode ser amenizada pela influência do grau de saturação, característica que, quanto maior, mais elevado é o número de cetanos do composto. Em relação à viscosidade, embora também dependa da quantidade de insaturações, uma estrutura carbônica pequena significa forças intermoleculares mais fracas e, conseqüentemente, maior mobilidade das cadeias entre si, diminuindo assim o tempo de escoamento da substância.

Segundo Cocks e Van Rede (1966) o conteúdo de triglicerídeos, também denominado índice de ésteres (IE), pode ser estimado pela subtração do índice de saponificação pelo índice de acidez da amostra. Para o óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) foi obtido como resultado um índice de ésteres igual a 194 ± 1 . Isso significa que do total de ácidos graxos existentes na amostra 97% ainda estão na forma de triglicerídeos. Apesar de ser um valor aceitável, esse índice reforça a necessidade de metodologias que proporcionem óleos com baixo índice de acidez.

A viscosidade, por sua vez, sendo diretamente proporcional tanto ao comprimento da cadeia carbônica quanto ao grau de saturação, configura um ponto negativo para a espécie; uma vez que a ideia geral da conversão do óleo de partida em biodiesel é justamente diminuir a viscosidade do mesmo. Nesse sentido, quanto menor a viscosidade do óleo melhor. A elevada viscosidade encontrada para o óleo de andiroba-de-rama (93,06 cSt à 29°C) é um indicio do baixo grau de insaturações presentes nos ácidos graxos constituintes (LÔBO et al., 2009). A figura 17 apresenta uma comparação entre a viscosidade encontrada para o óleo de andiroba-de-rama e a viscosidade de outras espécies amplamente conhecidas e comercializadas. A viscosidade dinâmica (utilizada no gráfico) foi obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática pela densidade da substância.

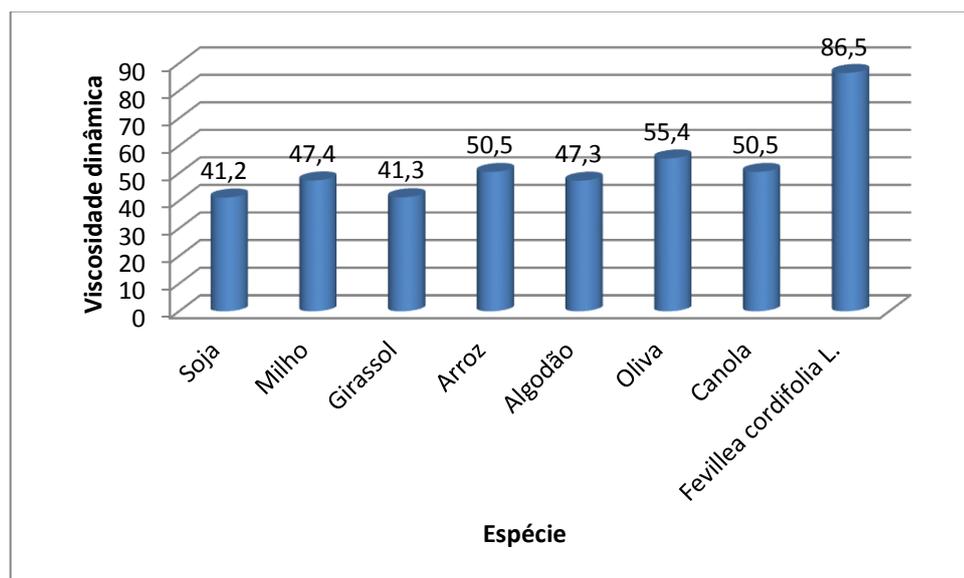


Figura 17. Viscosidade dinâmica do óleo obtido de diversas espécies (à 30°C) em comparação à viscosidade do óleo de *Fevillea Cordifolia* L. (29°C).

Conforme evidenciado pela figura 17, a viscosidade apresentada pelo óleo de andiroba-de-rama é superior à maioria das espécies comercializadas. Como sugestão de tratamento, além da diminuição de viscosidade característica do processo de transesterificação, o biodiesel de andiroba-de-rama (*Fevillea Cordifolia* L.) também pode ter essa característica físico-química reduzida pela mistura com ésteres alquílicos menos viscosos, tal como sugerido por Marinho et al. (2014). No referido trabalho é indicada a mistura do biodiesel de mamona com biodiesel de

babaçu, sendo que tal procedimento possibilitou ao derivado de mamona se enquadrar nos limites exigidos pela ANP.

Em relação ao ponto de fusão, tendo em vista a constituição diversificada dos óleos (ou gorduras) vegetais, a passagem do estado sólido para o estado líquido não ocorre em temperatura constante, de tal forma o termo “ponto de fusão” quando se referindo a esses derivados não denota o mesmo significado de substâncias isoladas com estrutura cristalina bem definida. Nesse sentido, por definição o ponto de fusão de óleos (ou gorduras) indica a temperatura na qual o extrato lipídico manifesta-se totalmente líquido e claro. Isso não implica que em temperaturas abaixo da fusão a amostra estará completamente sólida, pois substâncias dessa natureza passam por um gradual processo de amolecimento antes da completa liquefação e limpidez.

O ponto de fusão encontrado para a andiroba-de-rama (34,7°C) indica uma substância que, em condições ambientes, está em fase de transição entre estados físicos. Esse fato foi constatado em inúmeras ocasiões, nas quais foi observada certa turbidez na amostra. Além disso, é oportuno observar a proximidade entre o ponto da fusão completa da espécie e a temperatura referenciada para a *Fevillea trilobata* L., que é de 34°C (PESCE, 1941), ou seja, ambas as espécies se encontram totalmente líquidas em temperaturas acima de 35°C. Uma vez que a temperatura de fusão está associada à energia necessária para sobrepujar as forças intermoleculares, o resultado pressupõe a predominância de uma cadeia saturada e conseqüentemente maior coesão entre as moléculas que constituem o composto. Além de indicar óleos mais resistentes, o valor encontrado sugere a obtenção de um combustível com maior poder calorífico, tendo em vista a existência de mais hidrogênios na molécula do triglicerídeo. Ademais é oportuno mencionar que esse resultado também repercute positivamente no número de cetanos. Em outras palavras, como resultado de uma matéria-prima mais saturada tende a ocorrer melhora no tempo de ignição do combustível. Em contraponto, quanto mais saturado o óleo maior tende a ser a viscosidade, uma vez que ácidos graxos saturados são lineares e, portanto, ocorre maior interação intermolecular.

4.5 Ensaios de transesterificação

Conforme mencionado anteriormente, os ensaios de transesterificação foram realizados paralelamente com diferentes álcoois (metanol e etanol) e bases (NaOH e KOH), à 60°C, razão molar álcool:óleo de 6:1 e tempo de 60 minutos. Como resultado foi possível verificar (visualmente) dois extremos da reação de transesterificação do óleo de andiroba-de-rama. De um lado foi observado menos obstáculos técnicos com a utilização do catalisador KOH em combinação com o metanol, característica evidenciada na melhor separação das fases e menor ocorrência de bolhas durante a etapa de lavagem. Em contraposição, foi verificado que o NaOH em combinação com o etanol proporcionou mais dificuldades ao processo, uma vez que parte do produto era perdido na lavagem na forma de sabão. Além disso, a combinação desses dois reagentes (NaOH e etanol) afetou também a eficiência na decantação da glicerina, uma vez que não foi possível observar com exatidão a linha de divisa entre as duas fases (ésteres alquílicos e glicerina).

Considerando a acidez encontrada para o óleo de andiroba-de-rama, pode-se deduzir que a ineficiência do NaOH frente ao KOH reside no fato de que o primeiro tende a produzir sabões sólidos, prejudicando, assim, a separação da glicerina e a lavagem do produto. Dessa forma, conclui-se que embora a literatura (PULLEN e SAEED, 2015) indique que a reação pode ser realizada sob catálise básica, mesmo com níveis de acidez de aproximadamente 5% (10 mg KOH/g), a característica do sabão sódico interfere negativamente nas demais etapas do processo.

A análise qualitativa da ocorrência de transesterificação foi realizada por meio de cromatografia em camada delgada (CCD). Os índices de retenções (R_fs) obtidos foram comparados com os padrões propostos por Ferrari et al. (2005). De acordo com essa referência, o índice de retenção dos ésteres de ácidos graxos é de 0,71 e o R_f do biodiesel do óleo neutro de soja é 0,70; considerando eluição com fase móvel constituída de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético, na proporção de 80:20:1.

A tabela 17 exhibe um resumo dos resultados obtidos e explica a nomenclatura utilizada nos cromatogramas a seguir.

Tabela 17. Resultado obtido com a cromatografia em camada delgada CCD .

Número da amostra	Reagentes utilizados	Abreviação	Rf do óleo	Rf do biodiesel
1	Metanol e KOH	MK1	0,39	0,67
2	Metanol e KOH	MK2	0,43	0,63
3	Metanol e KOH	MK3	0,38	0,64
1	Etanol e KOH	EK1	0,46	0,76
2	Etanol e KOH	EK2	0,48	0,69
3	Etanol e KOH	EK3	0,48	0,73
1	Etanol e NaOH	ENa1	0,46	0,72
2	Etanol e NaOH	ENa2	0,69	0,93
3	Etanol e NaOH	ENa3	0,48	0,75
1	Metanol e NaOH	MNa1	0,56	0,80
2	Metanol e NaOH	MNa2	0,42	0,70

À priori é possível perceber, pela comparação entre o Rf do óleo e o Rf do produto da transesterificação, que em todos os cromatogramas ocorreu diferenciação significativa entre os compostos eluídos, atestando, dessa forma, a ocorrência de alteração nas estruturas presentes no óleo de partida. Nesse sentido, em comparação aos resultados obtidos em Ferrari et al. (2005), os Rfs do óleo apresentam valores próximos aos atribuídos a ácidos graxos e/ou triglicerídeos (0,44 e 0,54 respectivamente). Em relação aos produtos da alcóólise, observa-se resultados diversificados e em sua maioria próximos aos valores referenciados para o biodiesel do óleo neutro de soja e para os ésteres de ácidos graxos (0,70 e 0,71, na respectiva ordem).

Para facilitar a compreensão, as figuras 18 a 21 apresentam os cromatogramas em camada delgada (CCD) do biodiesel de andiroba-de-rama (BDA) em comparação ao óleo de andiroba de partida (OAP). O valor do índice de retenção (Rf) de cada substância está inserido na imagem. Além disso, o tipo de biodiesel está especificado de acordo com a abreviação mencionada na tabela 17, por exemplo, MK1 refere-se ao biodiesel produzido com metóxido de potássio e o número 1 indica a primeira amostra.

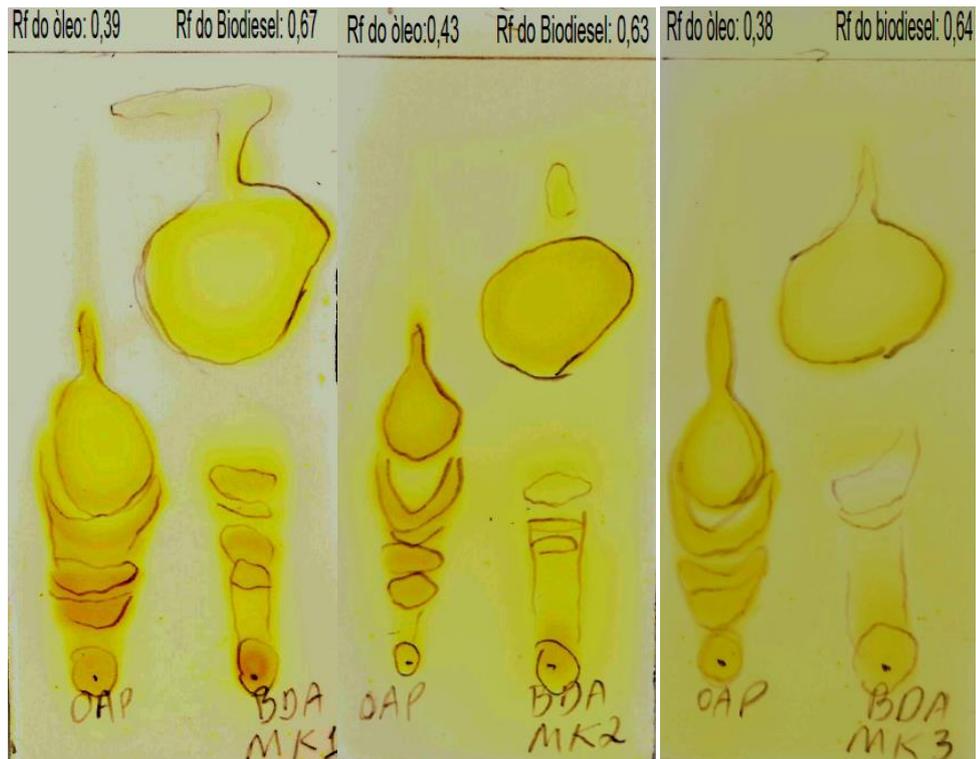


Figura 18. Cromatogramas obtidos dos ésteres metílicos sob catálise de KOH.

De modo geral, pode-se detectar grande semelhança entre os três cromatogramas da figura 18. Esse fato é confirmado pela similaridade entre os índices de retenção encontrados, no caso 0,67, 0,63 e 0,64 respectivamente. Além disso, na faixa de deslocamento dos ésteres metílicos, fica evidente a formação de manchas diferentes do óleo de partida, com destaque para o cromatograma MK3 que praticamente não apresenta vestígios do óleo de partida. Além disso, é observado em relação ao óleo de partida (OAP), que o Rf obtido apresenta conformidade ao valor atribuído aos ácidos graxos livres (0,44), indicando a influência da acidez sobre a qualidade final da matéria-prima.

De modo a avaliar o efeito da variação do tipo de álcool utilizado na transesterificação, a figura 19 apresenta os cromatogramas obtidos a partir da etanólise em condição alcalina induzida pela presença do KOH.

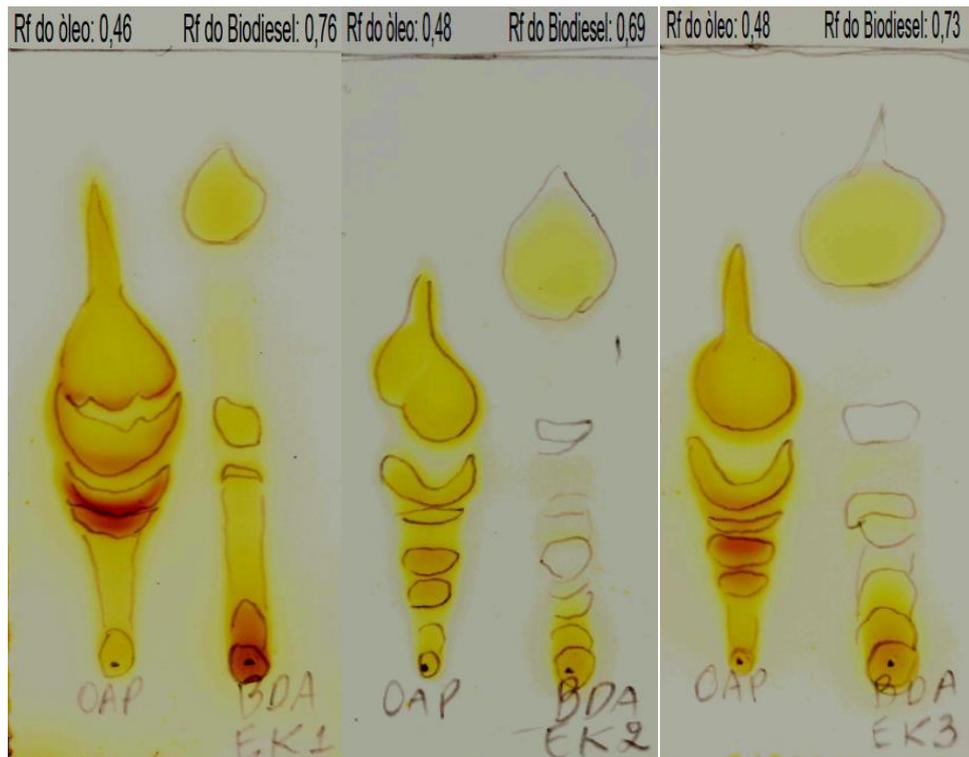


Figura 19. Cromatogramas obtidos dos ésteres etílicos sob catálise de KOH.

Nos cromatogramas expostos na figura 19, também foi verificada a ocorrência de manchas distintas ao óleo de partida, todavia de menor intensidade. Essa característica indica uma menor ocorrência de ésteres etílicos nessas amostras. Isso pode ser justificado pela presença de um álcool menos reativo, no caso o etanol. Além da menor reatividade, o referido álcool também tem a desvantagem de possuir maior afinidade com a glicerina, dificultando, assim, a sua posterior purificação.

Apesar da menor intensidade, merece destaque o progressivo desaparecimento das manchas provenientes do óleo de partida nas amostras EK2 e EK3, bem como a existência de manchas com Rf muito próximo (0,76, 0,69 e 0,73 respectivamente) ao valor atribuído na literatura aos ésteres de ácidos graxos (FERRARI et al., 2005).

De maneira a fornecer subsídios para explorar a relação de eficiência do catalisador, a figura 20 expõe os resultados obtidos na etanólise conduzida na presença de NaOH.

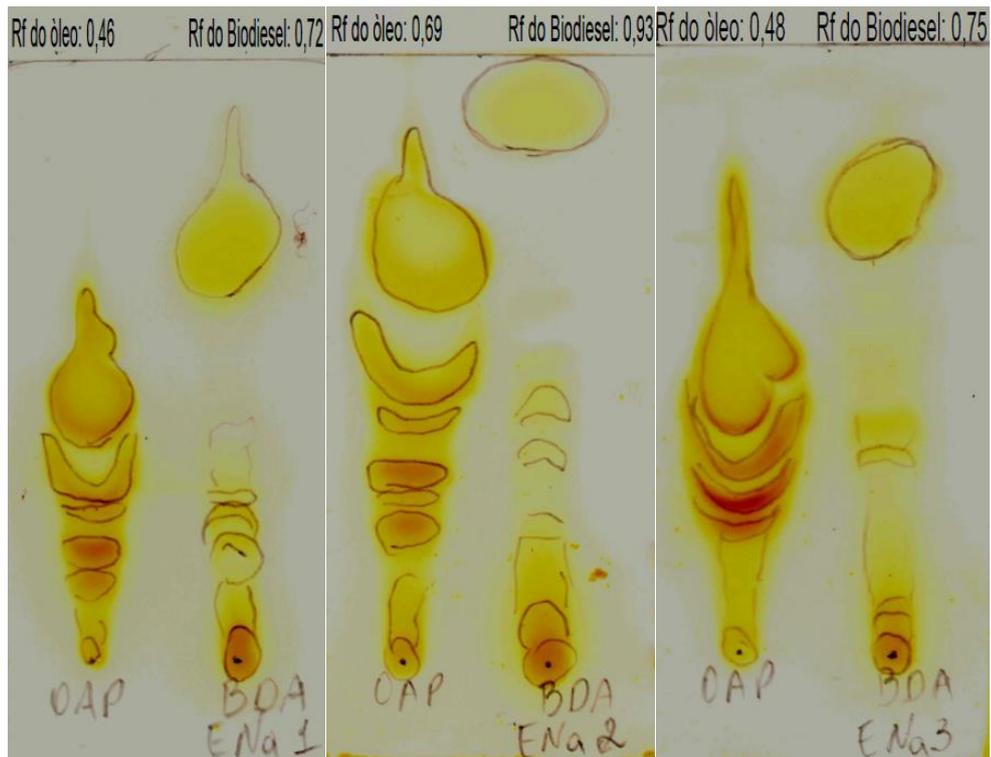


Figura 20. Cromatogramas obtidos dos ésteres etílicos sob catálise de NaOH.

Relativamente à figura 20, apesar da existência de um cromatograma que destoa dos demais (ENa2), por apresentar índices de retenção muito diferentes dos outros, novamente é constatada a derivação do óleo de partida, tendo em vista a diferenciação das manchas atribuídas aos ésteres monoalquílicos. A disparidade apresentada pelo cromatograma ENa2 pode ser atribuída à inúmeros fatores, tais como: a presença de contaminantes, ocorrência de reações paralelas (induzida pela presença de contaminantes) etc. Em relação à amostra ENa1 (Rf igual a 0,72), tomando por referência o índice de retenção dos ésteres de ácidos graxos igual a 0,71, obtido por Ferrari et al. (2005), observa-se que ocorre significativa proximidade de resultados, ratificando a ocorrência da reação de transesterificação. Enquanto isso no cromatograma da amostra ENa3 o Rf do produto da alcólise (igual a 0,75) apresenta um desvio de 0,04 em relação ao previsto na literatura mencionada, o que configura um contraste menor que 6%, que pode ser atribuído à margem de erro do procedimento.

Por fim, os resultados da metanólise sob catálise de NaOH podem ser estimados (qualitativamente) a partir dos cromatogramas da figura 21.

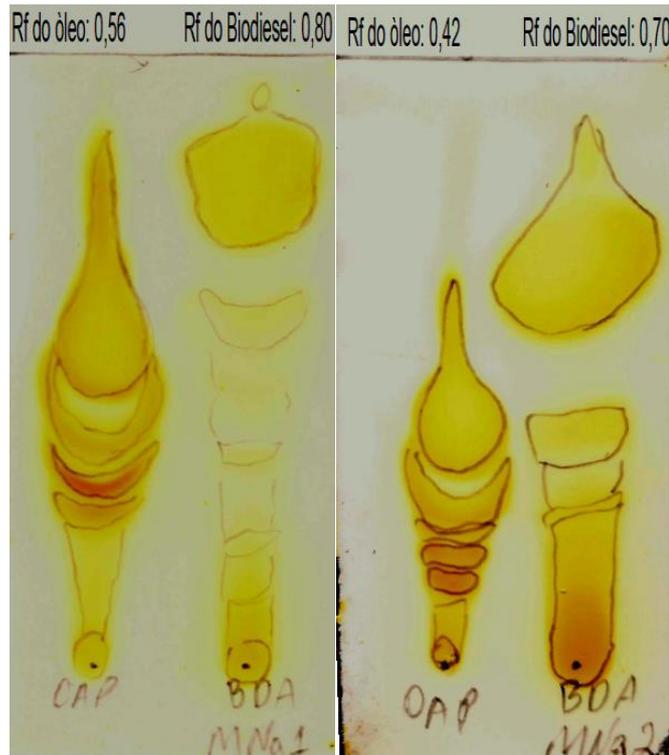


Figura 21. Cromatogramas obtidos dos ésteres metílicos sob catálise de NaOH.

Na figura 21 é possível observar uma significativa divergência em termos de índices de retenção dos cromatogramas apresentados (de modo respectivo 0,80 e 0,70). Conforme mencionado anteriormente são inúmeros os fatores que podem ocasionar essa discrepância nos resultados, entretanto merece destaque o fato de que novamente trata-se de uma amostra envolvendo NaOH. Nesse sentido, ganha força a hipótese de que essa diferença possa ser atribuída à dificuldade de separação de fases e lavagem do produto em virtude da presença de sabão sódico; o qual, diferente do sabão de potássio, se apresenta na forma sólida. No segundo cromatograma (MNa₂) verifica-se que a mancha correspondente ao éster monoalquílico apresenta maior intensidade e Rf mais coerente com o produto almejado após o processo de transesterificação, sendo obtido um Rf de 0,70 em semelhança ao valor atribuído ao biodiesel do óleo neutro de soja e muito próximo ao Rf referenciado aos ésteres de ácidos graxos. Essa ocorrência pode ser atribuída ao conseqüente aprimoramento das técnicas durante o processo. De qualquer forma, como nos exemplos anteriores, é possível observar diferenciação entre as manchas provenientes de fontes distintas, confirmando a conversão dos triglicerídeos do óleo de partida.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os dados obtidos na análise biométrica pode-se concluir que as sementes de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) apresentam tamanhos bastante diversificados, em função do grau de maturação dos frutos. Todavia os valores auferidos apontam para sementes de grande porte, confirmando assim as considerações de Gentry e Wettach (1986), que classificam as sementes do gênero (*Fevillea*) dentre as maiores da família Cucurbitaceae. Seguindo a mesma linha de raciocínio de Gentry e Wettach (1986), pode-se presumir que o tamanho das sementes esteja relacionado à adaptação da espécie para a dispersão fluvial quando da quebra do fruto.

Em relação ao resultado da análise centesimal, apesar de existirem divergências entre valores com a literatura, é consenso que a espécie constitui-se principalmente de lipídios, justificando dessa forma estudos de exploração bioenergética da amêndoa. Além disso, a composição energética dos frutos possibilita também a utilização das sementes de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) como ração para o manejo de animais em comunidades isoladas.

É importante destacar o resultado do teor de umidade encontrado para as amêndoas (>25%), tendo em vista que essa informação alerta para a necessidade de precauções na forma de armazenamento, bem como no tempo máximo de estocagem das sementes. Em virtude desse índice divergir dos valores encontrados na literatura, torna-se importante a realização de análises posteriores de modo a mensurar a variabilidade dessa medida, avaliando a possível relação com as alterações climáticas na região.

O rendimento lipídico obtido com a extração por solvente (21,6 % \pm 1,5) é um fator que pode ser melhorado com a realização de sucessivas lavagens. Todavia se torna relevante a elaboração de ensaios de extração por prensagem (em sistema de rosca-sem-fim) para efeito de comparação.

Quanto aos resultados das análises físico-químicas do óleo, é possível concluir sobre a necessidade de desenvolvimento de métodos que assegurem a qualidade do produto final. Dentre essas metodologias convém sugerir maior

controle no tempo de armazenamento das sementes, bem como o treinamento da equipe de coletores, de maneira a obter frutos uniformes e de melhor qualidade.

Ainda em relação às características físico-químicas do óleo, é importante destacar o ponto de fusão ($34,7\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,289$), pois ele indica uma substância com tendência a solidificar em temperaturas ambientes, sendo possível classificar o material como óleo semi-secante. Essa característica, inclusive, pode ser explorada com a adoção do óleo como verniz, forma de utilização já citada na literatura como método de proteção do ferro contra a oxidação (Pérez-Arbelaéz, 1947). Além disso, convém destacar que, de acordo com a resolução 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), o extrato lipídico da andiroba-de-rama é corretamente denominado de gordura, tendo em vista que o mesmo apresenta ponto de fusão superior a 20°C . Para os fins desse trabalho foi utilizada a denominação óleo para evitar conflitos na comparação com dados na literatura, bem como entre as legendas dos cromatogramas.

Apesar de não ser o foco do presente trabalho, constitui-se um campo de pesquisa inexplorado a investigação sobre as propriedades medicinais da espécie, das quais merece destaque a propriedade repelente do óleo, uma vez que tal característica pode atribuir a vernizes ou tintas propriedades de proteção contra insetos vetores de doenças.

Os ensaios de transesterificação realizados com a espécie reforçam a necessidade de obtenção de um óleo com menor índice de acidez, uma vez que a reação é consideravelmente prejudicada pela presença de ácidos graxos livres na matéria-prima; diminuindo, conseqüentemente, o rendimento. De qualquer forma, as análises cromatográficas sugerem que, mesmo com a ocorrência de reações indesejáveis, foi possível confirmar a obtenção de ésteres monoalquílicos, ou seja, ocorreu a formação de biodiesel. Ademais foi possível constatar visualmente que as reações de transesterificação envolvendo metanol e KOH apresentaram menos impedimentos técnicos durante as etapas de decantação e lavagem do produto. Todavia, a partir da análise dos cromatogramas foi observado que os produtos que mais se aproximaram do R_f atribuído aos ésteres monoalquílicos foram amostras envolvendo NaOH, tanto na metanólise como na etanólise (amostra ENa1 e MNa2, com R_f s 0,72 e 0,70 respectivamente), em consonância aos relatos da literatura que atribuem ao NaOH maior reatividade.

Diante do exposto, é possível concluir que, sob condições adequadas (controle da acidez e alcoólise sob catálise de NaOH), a andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L.) constitui uma matéria-prima que pode ser utilizada para obtenção de biodiesel na Amazônia. Entretanto, a viabilidade econômica do processo depende de estudos posteriores sobre o rendimento da reação. Além disso, ignorando a diferença no tempo reacional, ensaios de transesterificação sob catálise ácida também constituem um campo de estudo complementar, possibilitando inclusive a comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 12 JUNHO 2015.
- ANDRADE, R. M. T.; MICCOLIS, A. Biodiesel na Amazônia. In: PORRO, R.; TONI, F.(Org.). **Energía, medio ambiente y desarrollo en la Amazonía: Un estudio comparativo entre Bolivia, Brasil, Colombia, Ecuador, Perú y Venezuela** (Spanish Edition). 1.ed. España: Editora Academica Española, 2012.
- ANELI, L. D.; REGIANI, A. M. Estudo do Potencial Econômico da Andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia*). In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA PIBIC/ CNPq/ UFAC, 12, 2003, Rio Branco. **Anais...** Rio Branco: Edufac, 2003.
- ASSIS, L. B. D. **Aspectos ecológicos da Andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L. Cucurbitaceae) no médio rio Purus, sudoeste da Amazônia**. 2006. 47f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Manejo de Recursos Naturais)- Departamento de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Acre, Rio Branco, 2006.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Specification for Biodiesel. **ASTM D6751**, 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/BOOKSTORE/BOS/0503.htm>>. Acesso em: 12 JUNHO 2015.
- BASSO, S. L. Comparação cromatográfica do óleo das sementes de Andiroba-de-rama. In: SIMPÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL, 19, 2006. **Anais...** Salvador-BA: [s.n.], 2006.
- BASSO, S. L.; AMARAL, A. C. F.; FERREIRA, J. L. P.; SILVA, J. R. A. Phytochemical study of the *Carapa Guianensis* e *Fevillea Cordifolia* species. In: SIMPÓSIO DE PLANTAS MEDICINAIS DO BRASIL e INTERNATIONAL CONGRESS OF ETNOPHARMACOLOGY, 20 e 10, 2008, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n.], 2008.
- BRASIL. Lei 11.097 de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 27 jan. 2014.

CASTRO, J. M. Purgativos Indígenas do Brasil. **Revista da Flora Medicinal**, v. 7, n. 1, p. 13-18, 1940.

CHALKEY, A. P. **Thermodynamics**. [S.l.]: [s.n.], 1911.

COCKS, V.F; VAN REDE, C.; **Laboratory Handbook of Oil and Fat Analysts**. London: Academic Press, 1966.

COE, F. G.; ANDERSON, G. J. Snakebite ethnopharmacopeia of eastern Nicaragua. **Journal of Ethnopharmacopeia**, v.96, p. 303-323, 2005.

CORRÊA, M. P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, v. 3, 1984.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DIESEL, R. C. K. Prefácio. In: CHALKEY, A. P. **Thermodynamics**. . [S.l.]: [s.n.], 1911.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 513-522, 2007.

EUROPEAN STANDARD ORGANIZATION. BIODIESEL STANDARD. **EN14214**, 2014. Disponível em: <<http://www.en-standard.eu/search/?q=EN%2014214>>. Acesso em: 12 JUNHO 2015.

FERNANDO, S.; KARRA, P.; HERNANDEZ, R.; JHA, S. K. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. **Energy**, v. 32, n. 5, p. 844-851, maio 2007.

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

FERREIRA, E. J. L.; ASSIS, B. D.; REGIANI, A. M. Comportamento fenológico e estimativa da produção de frutos da andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia* L. cucurbitaceae), uma oleaginosa nativa da Amazônia com potencial para a produção de biodiesel. In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 9, 2009, São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: [s.n.], 2009.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JUNIOR, L. F. L. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GENTRY, A. H.; WETTACH, R. H. Fevillea- A new oil seed from Amazonian Peru. **Economy Botanic**, v. 40, n. 2, p. 177-185, 1986.

GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Biodiesel Production Technology August 2002- January 2004**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2004. Relatório técnico.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para a análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985.

JÚNIOR, R. M. S.; LOPES, R. F. L.; BASSO, S. L.; AMARAL, A. C. F.; FERREIRA, J. L. P.; SIMAS, N. K.; SILVA, J. R. A. Análises dos óleos das sementes de andiroba por cromatografia em camada delgada. In: CONGRESSO LATINO- AMERICANO DE CROMATOLOGRAFIA E TÉCNICAS RELACIONADAS, 12, 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: [s.n.], 2008.

KEARNS, D. M. Cucurbitaceae. In: STEYERMARK, J. A.; BERRY, P. E.; HOLST, B. K. **Flora of the Venezuelan Guayana**. St. Louis: Missouri Botanical Garden Press, 1998.

KNOTHE, G. Structure indices in FA Chemistry. How relevant is the iodine value? **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 9, p. 847-854, 2002.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. Illinois: AOCS Press. Urbana, 2005.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 883-890, 2006.

LIMA, P. C. R. O biodiesel e a inclusão social. **Consultoria Legislativa**. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, 2007.

MARINHO, F. G.; LIMA, C. J. B.; RODRIGUES, J. S.; MAIA, E. D.; ARAÚJO, J. P. B. Avaliação da viscosidade do biodiesel de mamona *Ricinus communis* L. submetido à blends com biodiesel de babaçu *Orbignya speciosa* (Mart.). In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 7, 2014. Cuiabá, MT. **Anais...Cuiabá**: [s.n.], 2014. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/biocom/2014/trabalhos/70/3890-17880.html>>. Acesso em 09 jul. 2015.

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

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C. **Análises de materiais biológicos**. Campinas: Unicamp, 2006. Apostila.

PASCHKE, R. F.; WHEELER, D. H. Thermal polymerization of unsaturated fatty esters normal methyl linoleate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 26, n. 6, p. 278-283, 1949.

PERÉZ-ARBELÁEZ, E. **Plantas medicinales y venenosas de Colombia**. Bogota: Cromos, 1937.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**. Belém-PA: Oficinas gráficas da Revista da Veterinária, 1941.

PULLEN, J.; SAEED, K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 127-135, 2015.

RAMOS, G. A. **Composição fitoquímica e ação antimicrobiana do óleo da semente de nandiroba (*Fevillea trilobata* L.)**. 1985. Monografia (Graduação em Ciências Agrárias)- Universidade Federal da Paraíba, 1985.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; ASHRAF, S. Production of sunflower oil methyl ester by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 12, p. 1202-1205, 2008.

REGIANI, A. M.; FERREIRA, E. J. L.; MENEZES, R. S.; CARVALHO, A. L.; SILVA, C. R.; SANTIAGO, D. K.; OLIVEIRA, E. S.; NASCIMENTO, I. A.; NASCIMENTO, J. F.; TUCKER, J. M.; ASSIS, L. B.; NASCIMENTO, M. G. S.; PANTOJA, N. V.; OLIVEIRA, N. M. C.; ALBUQUERQUE, S. R. S.; SOUZA, T. M. H. **Estudo do Potencial de Produção de Biodiesel no Vale do Acre**. Rio Branco: [s.n.], 2008. Relatório de pesquisa.

SÁNCHEZ, A. S.; TORRES, E. A.; KALID, R. A. Renewable energy generation for the rural electrification of isolated communities in the Amazon region. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 278-290, 2015

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 1999-210, 1998.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHAYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 64f. Dissertação (Mestrado em Química)- Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVEIRA, A. M. **O Óleo da falsa fava de Santo Inácio e suas propriedades secativas**. 1949. Tese (Livre docência)- Escola Nacional de Química, Rio de Janeiro, 1949.

SOUZA, T. M. H.; ASSIS, L. B.; REGIANI, A. M.; GRAEBNER, I. B.; FERREIRA, E. L. Estudo da reação de transesterificação de óleo de andiroba-de-rama (*Fevillea cordifolia*) para produção de biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29, 2006, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: [s.n.], 2006a.

SOUZA, T. M. H.; ASSIS, L.B.; REGIANI, A.M.; FERREIRA, E.J.L. Viabilidade do óleo de andiroba - de - rama (*Fevillea cordifolia* L.) para a síntese de biodiesel. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 57, 2006, Gramado. **Anais...** Gramado: [s.n.], 2006b.

SOUZA, T. M. H.; ASSIS, L. B.; REGIANI, A. M.; GRAEBNER, I. B.; PANTOJA, N. V.; ALBUQUERQUE, S. R. S.; FERREIRA, E. J. L. Estudo do potencial do óleo de andiroba - de - rama (*Fevillea cordifolia*) para produção de biodiesel através da reação de transesterificação. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30, 2007, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: [s.n.], 2007. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1272-1.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2014.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, M. P. 70^o aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

SUN, Y.; REDDY, H. K.; MUPPANENI, T.; PONNUSAMY, S.; PATIL, P. D.; LI, C.; JIANG, L.; DENG, S. A comparative study of direct transesterification of camelina oil under supercritical methanol, ethanol and 1-butanol conditions. **Fuel**, v. 135, p. 530-536, 2014.

TUPINAMBÁ, E. A.; NOGUEIRA, L. C.; CUNHA, K.; RODRIGUES, S. A.; XAVIER-FILHO, L. Possibilidades da produção de biodiesel a partir de sementes de *Fevillea trilobata* L. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília, DF. **Anais...** Brasília, DF: MCT/ABIPITI, 2007.

VENTURA, A. P. M.; PAULO, M. Q. Avaliação das características físico-químicas do óleo de *Fevillea trilobata*. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: [s.n.], 2000. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0781/>>. Acesso em 13 jun. 2015.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 184-188, 2007.