



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**ESTUDO DE OLEAGINOSAS ALTERNATIVAS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL E BIO-ÓLEO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Lincoln Pinheiro de Oliveira

Brasília
2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA
LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS

**ESTUDO DE OLEAGINOSAS ALTERNATIVAS PARA A PRODUÇÃO DE
BIODIESEL E BIO-ÓLEO**

Lincoln Pinheiro de Oliveira

Orientador:
Paulo Anselmo Ziani Suarez

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre.

Brasília

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Lincoln Pinheiro de Oliveira**, matrícula nº **16/0098491**, intitulada “**ESTUDO DE OLEAGINOSAS ALTERNATIVAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL E BIO-ÓLEO**”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Sarah Silva Brum
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Melquizedeque Bento Alves
Membro Titular (ANA)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 7 de fevereiro de 2018.

Aos meus pais,
pelo estímulo, carinho e incentivo ao estudo.

DEDICATÓRIA

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, familiares e todos a minha volta pelo voto de confiança e apoio durante mais uma conquista na minha carreira.

“As pessoas costumam culpar os outros ou a sociedade pelos seus infortúnios. Assim, nunca serão felizes, porque neste mundo cada qual traça o seu destino conforme a sua mente. O ser humano é dono do próprio destino, é capaz de superar quaisquer dificuldades e infortúnios e conduzir-se rumo a uma vida radiosa e saudável.”

Seicho Taniguchi

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais e minha tia Eliene pela dedicação e apoio durante todo o processo da minha educação. Pela confiança e apoio em minhas decisões e pelo incentivo decisivo na minha mudança para Brasília.

Aos meus irmãos pelo incentivo e pelos momentos de felicidade que ajudaram tanto contribuíram para me tranquilizar nos momentos difíceis.

Aos meus avós, tios e primos pela confiança e apoio durante todo esse processo de aprimoramento em meu curso.

Gostaria de agradecer ao professor Paulo Anselmo pela orientação, confiança e por ter me proporcionado um ambiente para dedicar a pesquisa durante o mestrado no Laboratório de Materiais e Combustíveis.

Aos meus amigos Guilherme, David, Mateus, Renata, Romulo, Francisco e Caroline pelo convívio, pela ajuda durante os experimentos, análises dos meus produtos nos equipamentos e pela amizade.

Aos amigos de laboratório LMC pelo convívio e pela ajuda em algumas análises e todos os colegas do instituto.

Aos amigos de CDT e de futebol pelo convívio e pelas resenhas que tanto me ajudaram a esquecer os momentos difíceis.

RESUMO

Nesse trabalho duas diferentes espécies de oleaginosas foram estudadas como fontes de triacilglicerídeos para produção de biocombustíveis. Essas espécies são nativas do território brasileiro e podem ser uma boa solução para a produção de combustíveis, colaborando com a preservação das florestas tropicais e da vegetação costeira, sem atrapalhar a produção de alimentos. Portanto foram estudados os óleos e gorduras extraídos das sementes de *Pachira aquatica* Aublet e *Magonia pubescens* St. Hil, para avaliar as suas características físico-químicas e composição química para realizar a produção de biodiesel e bio-óleo.

Para avaliar o potencial dos biocombustíveis produzidos foram realizadas análises dos mesmos, e em seguida a comparação com o óleo diesel de petróleo e com as especificações para biodiesel, sendo estudado a densidade, viscosidade, acidez, ponto de fusão, estabilidade oxidativa, capacidade calorífica, índice de carbono, teor de cinzas, destilação atmosférica e índice de cetano, dos produtos obtidos. Alguns estudos exibiram bons resultados, como para os produtos de *Magonia Pubescens*, além de obter uma satisfatória quantidade de material lipídico (34,35%), os seus produtos apresentaram resultados mais semelhantes ao diesel de petróleo e biodiesel estipulados pela ANP. Já a *Pachira aquatica* apresentou uma boa quantidade de gordura, aproximadamente 40%, mas os seus produtos não apresentaram bons resultados, sendo que algumas análises foram comprometidas, devido a pequena quantidade de insaturações em sua composição, dificultando uma comparação com os valores determinados pela ANP.

Palavras-chave: Biodiesel; bio-óleo; *Pachira aquatica* Aublet; *Magonia pubescens* St. Hil; transesterificação; craqueamento térmico.

ABSTRACT

In this work, two different perennial tree species were studied as triacylglyceride sources for producing biofuels. These species grow wild in Brazil and may be a good solution for oil production that does not rely on food sources or fossil fuels while encouraging preservation of the rain forest and seashore vegetation. Consequently, we studied oils obtained from *Pachira aquatica* Aublet and *Magonia pubescens* St. Hil to evaluate their characteristics and chemical composition, to execute the production of biodiesel and bio-oil.

Biofuels produced were analyzed and then compared with fossil diesel and biodiesel specified by ANP, in order to evaluate their potential, by studying the density, kinematic viscosity, acidity, melting point, oxidative stability, heat of combustion, carbon residue, ash residue, automatic distillation and cetane number of the products obtained. Some studies showed good results, as the products derivatives of *Magonia pubescens*, presented a satisfactory amount of lipid material (34.35%) and characteristics more similar to the petroleum diesel and biodiesel stipulated by ANP. *Pachira aquatica* presented a good amount of fat, approximately 40%, but their products did not present good results, and some analyzes were compromised, due to the small amount of unsaturated chains in their composition, making it difficult to compare them with the values determined by ANP.

Word-key: bio-oil; *Pachira aquatica* Aublet; *Magonia pubescens* St. Hil; transesterification; thermal cracking.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	II
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	5
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	6
3.1 MORFOLOGIA DAS OLEAGINOSAS ESTUDADAS	6
3.1.1 <i>Munguba</i>	6
3.1.2 <i>Tingui</i>	8
3.2 ÓLEOS E GORDURAS	9
3.3 OBTENÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	12
3.4 OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....	13
3.4.1 <i>Reações de transesterificação e esterificação</i>	13
3.4.2 <i>Esterificação</i>	14
3.5 PIRÓLISE DE ÓLEOS E GORDURAS.....	15
3.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	18
3.6.1 <i>Ponto de fusão</i>	18
3.6.2 <i>Viscosidade cinemática</i>	19
3.6.3 <i>Densidade</i>	20
3.6.4 <i>Índice de Acidez</i>	20
3.6.5 <i>Umidade</i>	21
3.6.6 <i>Estabilidade oxidativa</i>	21
3.6.7 <i>Capacidade calorífica</i>	21
3.6.8 <i>Índice de carbono e teor de cinzas</i>	22

3.6.9	<i>Destilação atmosférica</i>	22
3.6.10	<i>Índice de cetano calculado</i>	22
4	METODOLOGIA	24
4.1	REAGENTES	24
4.2	OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	24
4.3	OBTENÇÃO DO BODIESEL.....	26
4.4	REAÇÃO DE PIRÓLISE	27
4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MATÉRIA-PRIMA E DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	30
4.6	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA E DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA	35
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS.....	44
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL	53
6	CONCLUSÃO	56
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Semente da <i>Pachira aquatica</i> Aublet. ²⁰	7
Figura 2 - Árvore <i>Pachira aquatica</i> Aublet. ²⁰	7
Figura 3 - <i>Magonia pubescens</i> St. Hil, árvore natural do cerrado brasileiro. ²⁵	8
Figura 4 - Fruto do tingui ²⁶	9
Figura 5 – Representação estrutural e pontos de fusão dos ácidos graxos: (a) esteáricos; (b) palmítico; (c) oleico; e (d) linoleico. ^{27,32}	11
Figura 6 – Representação da reação de transesterificação. ^{27,28}	13
Figura 7 – Representação da reação secundária da transesterificação, reação de saponificação. ^{34,39}	14
Figura 8 – Representação da reação de esterificação ⁴³⁻⁴⁵	15
Figura 9 - Os produtos gerais formados no craqueamento térmico. ⁵⁰	16
Figura 10 - Craqueamento primário. ^{38,46}	17
Figura 11 - Craqueamento secundário, desoxigenação dos produtos por descarboxilação (A) e descarbonilação (B) ^{43,46,51}	18
Figura 12 - Soxhlet para extração dos óleos	25
Figura 13 - Óleo de munguba a esquerda e óleo de tingui a direita, após a retirada de água e solvente.	26
Figura 14 - Sistema utilizado para a reação de pirólise	28
Figura 15 - Resíduo do craqueamento térmico	29
Figura 16 - Bio-óleo produzidos, A) munguba e B) tingui	29
Figura 17 - Viscosímetro de Ubbelohde e um Banho Termostático Digital (HVB – 438)	30
Figura 18 - Densímetro digital (DMA 35N)	31
Figura 19 - Calorímetro (Parr 6725)	32
Figura 20 - Gordura de munguba	36
Figura 21 - DSC da gordura de munguba e do óleo de tingui	36
Figura 22 - CLAE da gordura de munguba	39
Figura 23 - CLAE do óleo de tingui	39
Figura 24 - H ¹ RMN da gordura de munguba	40

Figura 25 - H^1 RMN do óleo de tinguí	41
Figura 26 – Representação de um triacilglicerídeo deslocamentos químicos dos espectros de H^1 RMN.	41
Figura 27 - Infravermelho da gordura de munguba e do óleo de tinguí	46
Figura 28 - Infravermelho dos bio-óleos produzidos	46
Figura 29 - CG-MS do bio-óleo de munguba.....	47
Figura 30 - CG-MS do bio-óleo de tinguí	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos ácidos graxos dos óleos e gorduras	37
Tabela 2 - Áreas dos espectros de H^1 RMN estudados.....	42
Tabela 3 - Características físico-químicas da gordura de munguba e óleo de tingui	43
Tabela 4 - Componentes do craqueado de munguba	47
Tabela 5 - Componentes do craqueado de tingui.....	48
Tabela 6 - Comparação físico-químicas entre óleos e bio-óleo.....	50
Tabela 7 - Comparação físico-químicas entre óleos e biodiesel.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM - American Society for Testing and Materials

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

LMC – Laboratório de Materiais e Combustíveis

AOAC - Association of Official Analytical Chemists

ASTM - American Standard Testing Methods

AOCS - American Oil Chemists' Society

FT-IR - Infravermelho Médio com Transformada de Fourier

H^1 RMN - Ressonância Magnética de Núcleo de hidrogênio

DSC - Calorímetro diferencial de varredura

CLAE - Cromatográfica Líquida de Alta Eficiência

HPLC - High Performance Liquid Chromatography

CG-MS - Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrômetro de Massa

ATR - Refletância Total Atenuada

TMS - Tetra Metil Silano

ppm - Parte Por Milhão

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia seria impossível pensar em um mundo sem o uso de energia, seja para ligar uma lâmpada ou para movimentar um automóvel, ela é responsável pela produção de trabalho. Com o passar dos anos o homem aprimorou as técnicas bem como os métodos para expandir o uso e o acesso de energia do mundo.^{1,2}

Atualmente muitos recursos renováveis (solar, eólica, hidráulica, geotérmica e biomassa) e não renováveis (combustíveis fósseis e nuclear) são utilizados para produzir energia. Os processos de geração de energia não renováveis degradam o meio ambiente. Além disso, as emissões decorrentes da produção e uso de combustíveis fósseis são tóxicas para o homem.³

Neste cenário surge a necessidade de impulsionar o uso de energias renováveis, elas se regeneram na natureza e, por isso diminuem os problemas ambientais causados pelo uso intensivo de energia. Importante ressaltar que as fontes de energia primária são encontradas diretamente na natureza, tais como o sol, o vento, água, carvão, gás, o petróleo e entre outras fontes, que são transformadas em fontes de energia secundária por meio das usinas hidrelétricas, termoelétricas, refinarias e etc.^{3,4}

A maior parte da demanda primária mundial de energia é fornecida pelos combustíveis fósseis, um dos grandes responsáveis pela emissão de poluentes na atmosfera, sendo os responsáveis por essa demanda de petróleo, carvão mineral e gás natural, entre outros.³

A dependência energética por fontes não renováveis teve o seu início com a revolução industrial do século XIX. Inicialmente utilizavam-se as máquinas a vapor, alimentadas por carvão, e com o avanço da tecnologia veio as máquinas de combustão interna, dependente de derivados de petróleo, modificando toda a matriz energética mundial.⁵

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), as reservas aprovadas de petróleo alcançaram 1,7 trilhões de barris em 2016, mantendo-se no mesmo patamar de 2015, o Brasil se encontra em 15º lugar no ranking de reservas, com aproximadamente 12,6 bilhões de barris. A produção mundial de petróleo gira em torno de 92,1 milhões de barris/dia, para um consumo de 96,5 milhões de barris/dia, representando um aumento de 1,64% em comparação a 2015. Os Estados Unidos foi o principal produtor (12,3 milhões de barris/dia) e consumidor (19,6 milhões barris/dia). O Brasil ocupa a 10ª posição na produção, produzindo 2,6 milhões de barris/dia, crescendo 3,2%, e no consumo ocupa a 6ª posição, representando 3 milhões de barris/dia.⁶

O gás natural apresenta uma reserva de 186,5 trilhões de m³, com uma produção mundial de 3,5 bilhões de m³ e consumo de 3,5 trilhões m³. Destacando-se novamente os Estados Unidos em primeiro lugar em 2016, produzindo 749,2 bilhões de m³ e consumindo 778,6 bilhões de m³. O Brasil ocupou a 30ª posição na produção (25,3 bilhões de m³) e 29ª no consumo (36,6 bilhões de m³).⁶

Esses números evidenciam a dependência brasileira de importação do petróleo e gás natural. Assim como o restante dos países, possuímos uma grande dependência dos derivados de petróleo, sobretudo no transporte onde 80% do consumo de diesel está ligado ao transporte rodoviário.⁷

Portanto, visando a diminuição dos poluentes e dos problemas econômicos decorrentes do crescente do preço do barril de petróleo, os biocombustíveis despontam como uma alternativa sustentável à dependência energética de combustíveis de origem fóssil. Eles auxiliam na redução da emissão dos gases de efeito estufa e outros gases nocivos à saúde humana. Também sendo possível a exploração da agricultura brasileira através do cultivo de oleaginosas, visando utilizar o grande território brasileiro sem ter problemas de crise de alimentação para a população.⁸

Incentivado pelas Leis 11.097/2005, 13.033/2014 e 13.263/2016 e pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), o Brasil introduziu em sua matriz energética o biodiesel, uma mistura de monoésteres de ácidos graxos, que substitui o diesel fóssil em motores veiculares e estacionários.⁹⁻¹¹

A inserção do biodiesel na matriz energética nacional foi alavancada nos últimos dez anos, o biodiesel bruto também conhecido como B100 passou a ser adicional ao diesel de petróleo, inicialmente de forma opcional e posteriormente de forma obrigatória. Na primeira fase de adição de biodiesel em 2006, o diesel continha 2% de biodiesel, e com o tempo teve o seu percentual aumentado, e desde 2014 a mistura contém 7%, sendo comercializada de forma obrigatória.⁶

Com o incentivo à produção de biodiesel, a ANP verificou um aumento na produção nacional. Segundo a agência o Brasil produziu em 2005 cerca de 736 m³ de biodiesel bruto, evoluindo para 3,9 milhões de m³, sendo que a capacidade nominal para a produção brasileira era de 7,4 milhões de m³, evidenciando o potencial brasileiro na produção de biodiesel.⁶

A grande capacidade de produção de biocombustíveis nacional fica claro quando observamos a matéria prima utilizada para a produção do biodiesel, possuímos uma grande quantidade e variedade em nosso território. A matéria prima mais utilizada é o óleo de soja, que corresponde a cerca de 79,1% da produção de 2016, seguido por gordura animal (16,3%), óleo de algodão (1%) e outros materiais graxos (3,2%).⁶

Outro biocombustível estudado e utilizado há muito tempo, porém não é liberado para ser comercializado devido à falta de regulamentação pela ANP, é o bio-óleo, um biocombustível também produzido através de óleos e gorduras de oleaginosas e que apresenta propriedades semelhantes ao diesel derivado de petróleo nos parâmetros exigidos pela ANP, não necessitando sofrer nenhuma modificação para ser utilizado em motores.^{12,13}

Com esse grande domínio do óleo de soja como matéria prima na produção de biodiesel, torna-se necessário diversificar a matéria-prima brasileira. O Brasil possui um território amplo e não explorado por completo, como algumas áreas degradadas do cerrado, sertão nordestino e espaços da Amazônia, possuindo um potencial de cultivo de oleaginosas alternativas que melhor se adapte à região para suprir a demanda de biocombustíveis, sem a necessidade de alterar o meio ou competir com a produção de alimentos.

Assim novos estudos surgem para procurar fontes alternativas de oleaginosas para produção de biodiesel ou bio-óleo. Oleaginosas como macaúba, pinhão-manso, nabo-forrageiro, tucumã, andiroba e entre outras fontes, também poderão contribuir para o aumento da produção de biocombustíveis sem prejudicar áreas usadas para a produção de alimentos. Nesse contexto, desde 2001 o Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB vem realizando pesquisas para obter biocombustíveis através de óleos e gorduras.⁷

2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi o de estudar o potencial dos biocombustíveis produzidos a partir da *Pachira aquatica* Aublet e *Magonia pubescens* St. Hil, seja biodiesel pelo processo de transesterificação, como também bio-óleo pelo processo de pirólise.

2.1 Objetivos específicos

- Extrair óleo da *Pachira aquatica* Aublet e *Magonia pubescens* St. Hil e caracterizar as suas propriedades químicas e físico-químicas.
- Produzir biocombustíveis a partir os óleos brutos extraídos, através dos métodos tradicionais de esterificação, transesterificação e pirólise.
- Estudar as propriedades físico-químicas dos biocombustíveis obtidos para avaliar se obedecem às Normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Morfologia das oleaginosas estudadas

3.1.1 Munguba

A *Pachira aquatica* Aublet. pertence à família *Bombacaceae*, e possui vários nomes populares como munguba, mamorana, castanheira-do-maranhão e cacau-selvagem. Nativa do sul do México até o norte da América do Sul, onde pode ser encontrada facilmente em terrenos alagadiços e matas ciliares.^{14,15}

Devido a sua fácil adaptação a boa parte do território brasileiro, a munguba é constantemente utilizada para arborização, é uma árvore de rápido crescimento, produz boas sombras devido ao seu porte médio e é de fácil manutenção silvicultural. Apresenta uma altura média entre 6 e 14 metros, tronco de 30 a 40 centímetros de diâmetro.^{14,16-18}

As sementes são albuminosas, de coloração castanho claro na casca, mas com o embrião na cor branca e amadurecem predominantemente de abril a junho. Possuem formato oblonga a circular, com vários tamanhos, em média têm comprimento de 37,7 mm, largura média de 28,9 e espessura média de 22,6 mm.^{16,18}

O fruto da munguba apresenta uma boa quantidade de óleo, cerca de $38,39\% \pm 0,14$ da sua composição apresenta lipídeos, com um domínio do ácido palmítico, aproximadamente 44,93%, porem alguns estudos já encontraram 44,1% de óleo em sua constituição. O restante da sua composição é formado por umidade (3,98%), proteínas (11,86%), cinzas (4,26%) e carboidratos e fibras (41,60%).^{14,19} Abaixo é exibido imagens da árvore e do fruto da munguba, conforme pode ser observado nas Figuras 1 e 2.



Figura 1 - Semente da *Pachira aquatica* Aublet.²⁰



Figura 2 - Árvore *Pachira aquatica* Aublet.²⁰

3.1.2 Tingui

A *Magonia pubescens* St. Hil., é uma árvore pertencente à família *Sapindaceae* nativa do cerrado brasileiro, mas possui boa adaptação além de países como Bolívia e Paraguai. Ainda é uma planta pouco estudada, mas sabe-se de algumas utilidades, como em lenha, carvão, construção civil e atividade larvicida contra o *Aedes aegypti* e *Rhipicephalus sanguineus*.²⁰ Além disso, devido às características das oleaginosas da sua família, possui um potencial bioquímico para produção de biocombustíveis a partir do seu óleo.²⁰⁻²³

A *Magonia pubescens* St. Hil., também conhecida popularmente como tingui, urucuana, timboeiro ou timbó do cerrado, é uma árvore de até 10 m de altura e diâmetro de até 0,39 m com os seus frutos amadurecendo geralmente em novembro. Nas Figuras 3 e 4 são exibidas imagens do tingui e seu fruto, respectivamente.^{20,23,24}

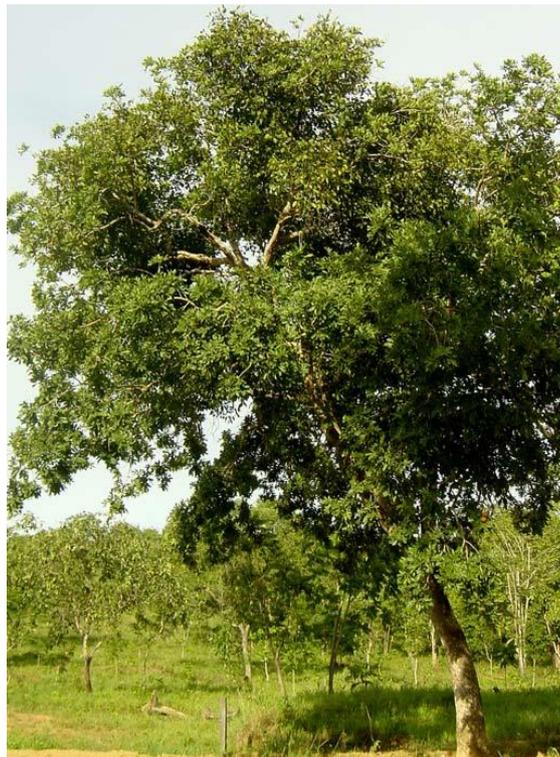


Figura 3 - *Magonia pubescens* St. Hil., árvore natural do cerrado brasileiro.²⁵



Figura 4 - Fruto do tingui²⁶

3.2 Óleos e gorduras

Óleos e gorduras, tanto puros quanto modificados quimicamente são utilizadas pelo homem em diversas áreas a muito tempo, como em combustíveis, iluminação, tintas, sabões, alimentos, etc. É de conhecimento público que esses insumos já foram estudados como combustíveis para motores do ciclo diesel muito tempo antes da crise energética dos anos 1970. Durante o século passado, os óleos e gorduras perderam espaço para os derivados de petróleo e apenas foi retomado interesse ao longo da década de 1990, com a preocupação em diminuir a dependência energética do petróleo e com os sérios danos ao meio ambiente, promovendo uma busca a matérias-primas alternativas.^{27,28}

A semelhança em algumas propriedades do biodiesel de óleos e gorduras com o diesel de petróleo demonstra a viabilidade de utilizá-los como combustíveis. A característica que melhor demonstra esta compatibilidade é o número de cetano, mas outras

propriedades também exibem a qualidade dos derivados de óleos e gorduras como alternativa ao diesel de petróleo, como calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa se destacam entre as mais importantes.²⁸

Óleo e gorduras são misturas complexas que contêm uma ampla gama de compostos, eles são formados principalmente de triacilglicerídeos e em menor quantidade de diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolipídios e outros componentes menores. Os ácidos graxos que compõem os compostos mencionados possuem característica hidrofóbicas, ou seja, insolúveis em água e são fontes de energia armazenada em tecidos gordurosos, eles são formados por cadeias de hidrocarbonetos ligados a um grupo carboxílico, e geralmente apresentam um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese e não costumam apresentar ramificações.^{27,29,30}

A principal característica que diferencia óleos e gorduras é o seu estado físico a temperatura ambiente. Segundo a ANVISA os óleos se apresentam na forma líquida a 25 °C, enquanto as gorduras se apresentam na forma sólida ou pastosa nessa temperatura. Contrariando uma definição popular de que gorduras são procedentes de animais e óleos provenientes de vegetais, há diversos exemplos como os peixes que produzem óleos, como o óleo de fígado de bacalhau, e vegetais que produzem gordura, como o pequi.^{27,30}

O que confere essa diferença entre óleos e gorduras a partir da temperatura de fusão são os ácidos graxos. Eles são ácidos carboxílicos de cadeia carbônica grande e representam mais de 90% do peso molecular dos triacilglicerídeos, diferem entre si através da quantidade de carbonos, do número de insaturações e da configuração *cis* ou *trans* em suas cadeias hidrocarbônicas, proporcionando diferenças entre as interações intermoleculares. Cadeias hidrocarbônicas saturadas apresentam uma estrutura retilínea, facilitando as interações intermoleculares e promovendo pontos de fusão maiores.^{27,31}

Nos casos das ligações duplas, por exemplo, ocorre um impedimento da livre rotação dos átomos de carbonos envolvidos, originando um desenvolvimento de dois segmentos no hidrocarboneto, no caso da configuração *cis* gera uma cadeia dobrada e nas situações de configuração *trans*, cria uma cadeia praticamente linear, com isso cadeias com conformidade *cis* possui dificuldade maior de interação intermolecular, gerando ligações

fracas e possuindo baixos pontos de fusão. Em contrapartida cadeias com configuração *trans* apresentam interações intermoleculares mais fortes, como as cadeias saturadas, proporcionando um ponto de fusão mais alto. Na Figura 5 são apresentados compostos encontrados em óleos e gorduras com os seus respectivos pontos de fusão.^{27,31,32}

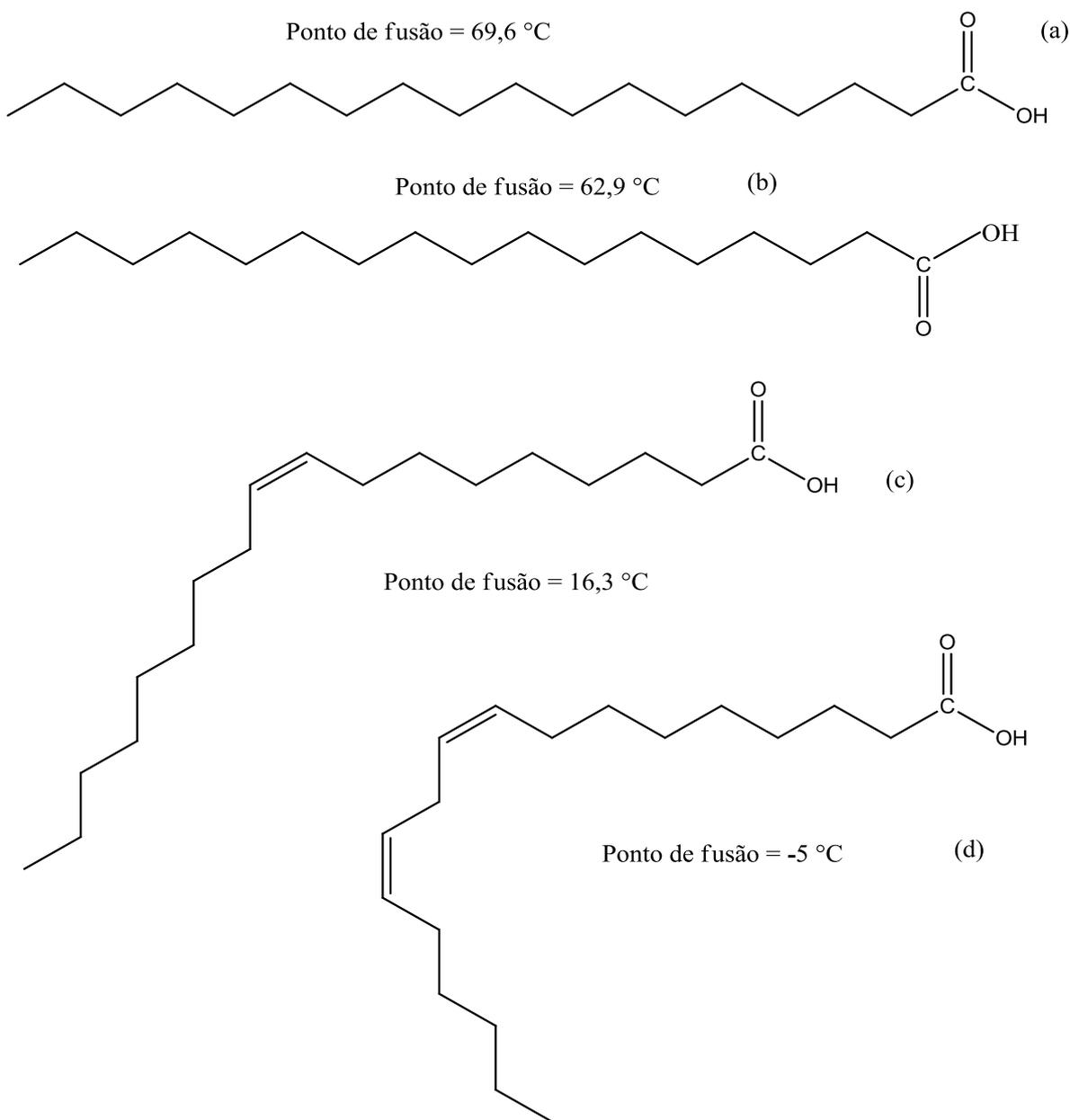


Figura 5 – Representação estrutural e pontos de fusão dos ácidos graxos: (a) esteáricos; (b) palmítico; (c) oleico; e (d) linoleico.^{27,32}

3.3 Obtenção de óleos e gorduras vegetais

Óleos e gorduras são obtidos através fontes animal, vegetal ou microbiana, sendo extraídos e beneficiados para obter um produto de maior valor agregado como sabão, combustível, margarina, etc. No processo de obtenção a partir de fonte animal, são utilizados tecidos gordurosos, peles e ossos e os de origem vegetal são obtidos por meio de sementes pelo processo de prensagem ou de extração com solventes.^{27,31}

A extração de óleos vegetais por solvente é uma técnica para separação sólido-líquido, onde o recurso desejado é retirado de sementes, por exemplo, através da interação com o solvente. O equipamento utilizado em laboratório é o extrator Soxhlet. Onde no centro do extrator é inserido um recipiente de papel filtro com as sementes trituradas e logo abaixo em um balão é adicionado um solvente orgânico de baixo ponto de ebulição, como o hexano. Com o aquecimento desse solvente, o vapor passa por um tubo lateral e condensa acima do Soxhlet, gotejando nas sementes, ocorrendo uma extração lenta do óleo. Ao preencher o Soxhlet com solvente, um sistema tipo sifão faz com que a solução retorne para o balão de solvente. Esse ciclo é realizado diversas vezes, até que o óleo seja extraído totalmente das sementes.³³

Atualmente, na maioria das extrações de óleos e gorduras por solvente apolar, utiliza-se o hexano por apresentar vantagens, como o baixo ponto de ebulição (70 °C), facilidade em dissolver o óleo sem agir nos demais compostos presentes na semente, é hidrofóbica e apresenta composição homogênea. No entanto, possui desvantagens, tais como o alto custo e a alta inflamabilidade. Por outro lado o uso de outros solventes polares como o etanol não são indicados para extração, por produzirem interações muito fracas com os triacilglicerídeos no momento da extração, sendo inviável a sua utilização.^{27,31,33}

A interação entre o hexano e os e os componentes dos ácidos graxos acontece por dois mecanismos. O primeiro ocorre de forma mais simples, onde a dissolução ocorre por simples contato entre os compostos envolvidos e o solvente. O segundo ocorre de forma mais lenta, através de difusão, onde o óleo é transportado lentamente para fora das células vegetais para o meio do solvente. Portanto, durante a extração por solvente, a velocidade

do transporte do óleo é muito rápida no início, decrescendo com o andamento do processo, restando cerca de 0,5 a 0,6% de óleo na torta.^{27,31}

3.4 Obtenção do biodiesel

3.4.1 Reações de transesterificação e esterificação

A transesterificação é uma reação química que consiste na transformação de óleo ou gordura e um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) em glicerol e monoalquilésteres de cadeias longas saturadas ou insaturadas, dependendo da matéria-prima. Na grande maioria das transesterificações, é utilizado um catalisador alcalino para melhorar a taxa de reação e o rendimento do processo.^{5,28,34-36} A seguir na Figura 6 segue um esquema que mostra a reação geral da transesterificação.

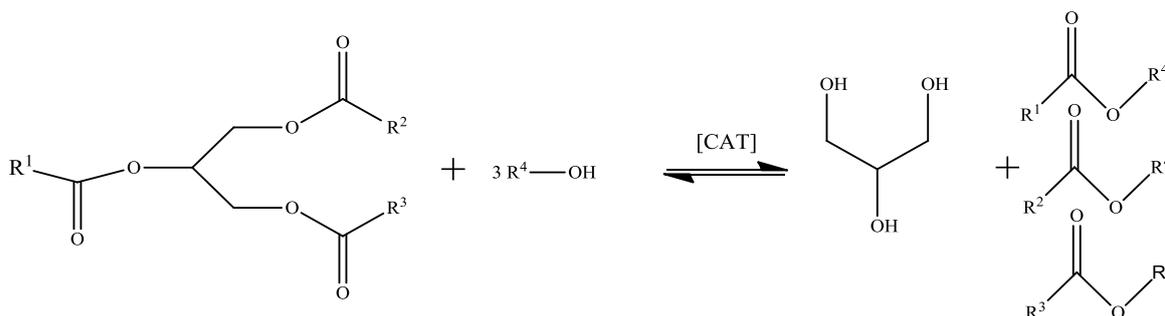


Figura 6 – Representação da reação de transesterificação.^{27,28}

O mecanismo da reação de transesterificação mais aceita ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, produzindo diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como componentes intermediários, formando o biodiesel desejado mais glicerol.^{34,35,37}

A estequiometria da reação exige 3 mols de álcool e apenas 1 mol de triacilglicerídeo, porém devido a reversibilidade das etapas envolvidas é recomendado adicionar um excesso de álcool para obter um maior rendimento em biodiesel. Sendo que a atividade da reação é fortemente afetada pela natureza do álcool, e os mais utilizados para

a reação de transesterificação são metanol e etanol, sendo o primeiro um álcool mais barato e a reação obtém uma eficiência maior na presença desse reagente.^{34,35,37,38}

No entanto o etanol é interessante para o Brasil na produção de biodiesel, pois é amplamente produzido no Brasil, possui baixa toxicidade e é gerado a partir de fontes renováveis, como cana de açúcar, tornando-se um reagente menos nocivo para o meio ambiente e para a economia.^{34,35,37,38}

Os catalisadores mais utilizados no processo de reação de transesterificação são os do tipo base ou ácido de Brønsted, e os mais empregados são os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos, como os hidróxidos de sódio e potássio. No entanto eles necessitam de uma alta pureza da matéria-prima, porque na existência de teores elevados de ácidos graxos livres, o catalisador deixa de produzir biodiesel para gerar sabão.^{34,35,37,39,40}

Esse problema aumenta o custo de produção em torno de 60 a 75% e reduz a eficiência da reação, por consumir o catalisador e formar emulsões estáveis, que dificultarão na etapa de purificação final do biodiesel. Esses ácidos graxos são gerados a partir da hidrólise da matéria-prima. Na Figura 7 é apresentada a reação de saponificação, tomando como catalisador o hidróxido de potássio.^{34,35,37,39,40}

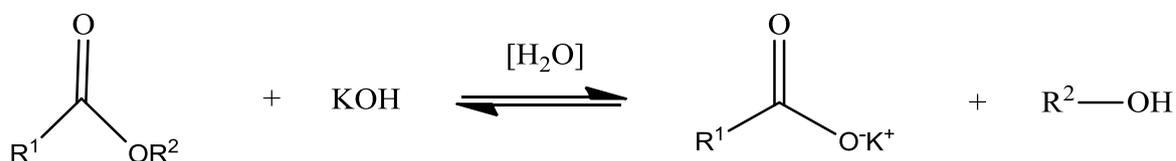


Figura 7– Representação da reação secundária da transesterificação, reação de saponificação.^{34,39}

3.4.2 Esterificação

A esterificação é uma alternativa tecnológica em casos onde a quantidade de ácidos graxos livres é acima de 0,5% e água acima de 2% na matéria-prima utilizada para a geração de biodiesel. Portanto nesses casos é realizada uma esterificação seguida de uma transesterificação para gerar o biodiesel desejado, convertendo os ácidos graxos livres em

ésteres. Se esse procedimento não for realizado, ocorrerá a reação de saponificação, como já discutido anteriormente.^{34,35,41-43}

Os catalisadores mais utilizados para a reação de esterificação (Figura 8) de ácidos graxos livres são os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄). No entanto, a reação com esses catalisadores possui algumas desvantagens, como a corrosão dos equipamentos utilizados e as baixas taxas da reação, cerca de 4000 vezes mais lenta quando comparada com catalisadores básico.^{34,35,41-43}

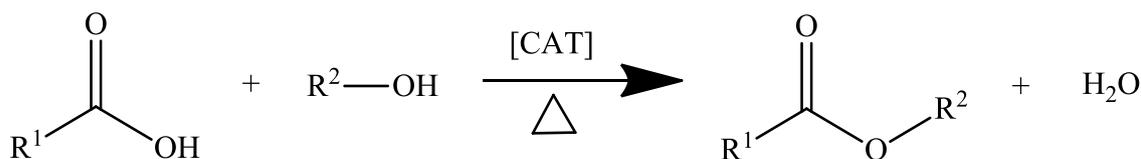


Figura 8 – Representação da reação de esterificação⁴³⁻⁴⁵

Com o avanço das pesquisas visando encontrar alternativas aos catalisadores básico e ácidos usuais, novos catalisadores foram desenvolvidos nas últimas décadas, como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estas pesquisas possuem o objetivo de diminuir a dependência dos efeitos negativos dos ácidos graxos livres e da hidrólise na produção de biodiesel através da transesterificação, facilitando a separação dos produtos no final da reação.^{34,45}

3.5 Pirólise de óleos e gorduras

O processo de pirólise, também conhecido como craqueamento térmico, para produção de biocombustível consiste na obtenção de hidrocarbonetos a partir de reações de óleos e gorduras à 350 a 450 °C na ausência de oxigênio. Com essa reação é possível obter uma mistura de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e aldeídos, mistura essa conhecida como bio-óleo, com propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo convencional.⁴⁶⁻⁴⁹

primário ocorre basicamente a clivagem dos triacilglicerídeos e no secundário acontece a desoxigenação do produto.⁴⁶

No craqueamento primário ocorre a produção de ácidos graxos, cetenos e acroleína, após a quebra das ligações C-O e rearranjo dos componentes (Figura 10). Dentre os mecanismos existentes, o mais aceito na literatura é através da eliminação do hidrogênio em posição beta a carbonila e presente no fragmento glicérol.^{38,46}

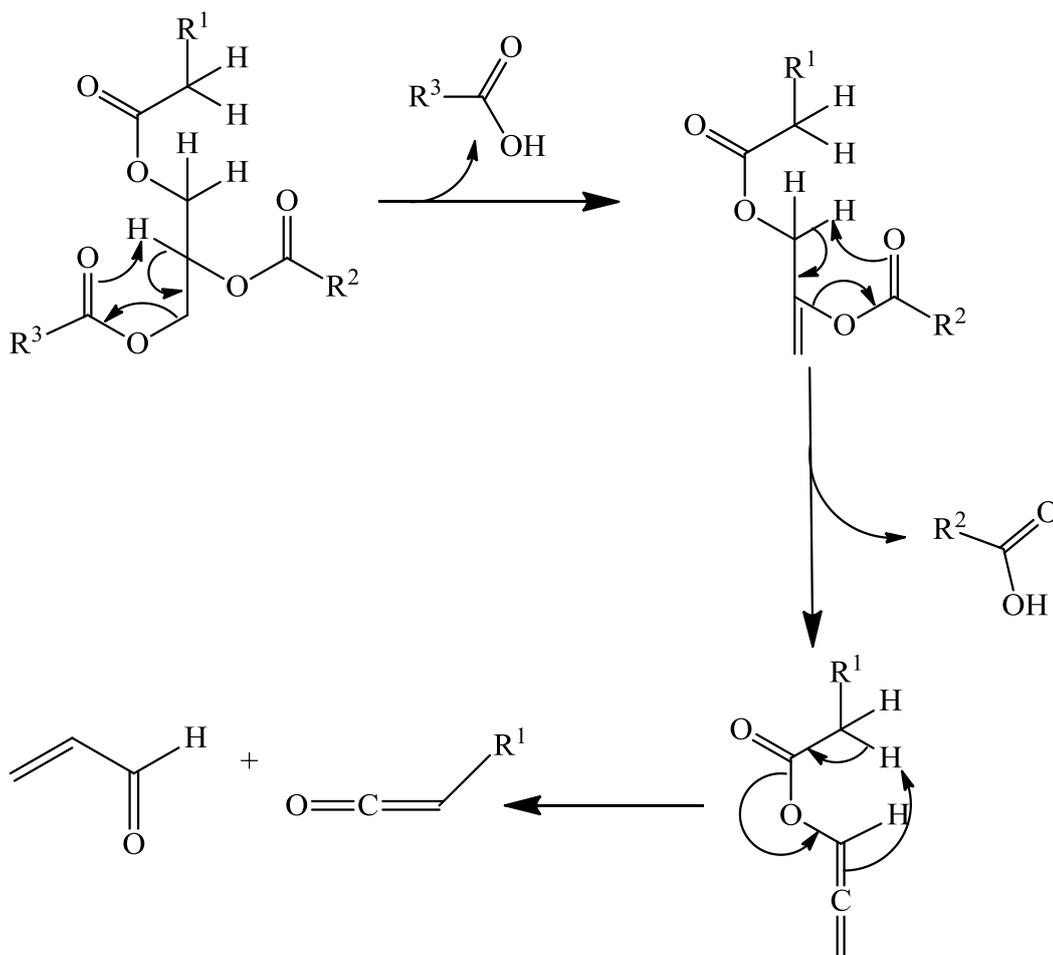


Figura 10 - Craqueamento primário.^{38,46}

No craqueamento secundário da pirólise ocorre a formação de gás carbônico, água e hidrocarbonetos, através da decomposição de ácidos graxos livres formados durante a primeira etapa. Durante esse passo ocorre duas etapas simultâneas e independentes, a

descarboxilação (A) e a descarbonilação (B) (Figura 11). A primeira forma gás carbônico e hidrocarboneto com terminação saturada, já a segunda produz monóxido de carbono, água e hidrocarboneto com insaturação terminal.^{43,46,51}

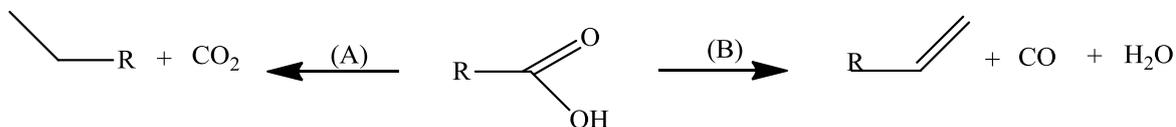


Figura 11 - Craqueamento secundário, desoxigenação dos produtos por descarboxilação (A) e descarbonilação (B)^{43,46,51}

Após a obtenção do bio-óleo a partir do processo de pirólise é realizada uma destilação, isolando as frações de hidrocarbonetos adequadas para cada tipo de situação de trabalho, apresentando características semelhantes aos derivados de petróleo. Porém, o produto também apresenta desvantagens em suas propriedades, como a acidez do craqueado, que pode provocar problemas no equipamento, como corrosão e desgaste no motor.⁴³

3.6 Características físico-químicas

3.6.1 Ponto de fusão

O ponto de fusão é a propriedade que diferencia óleos e gorduras, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), “os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura de 25 °C e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25 °C”.³⁰ Esta definição é contrária à definição popular de que gorduras são procedentes de animais e óleos provenientes de vegetais, e exemplos para isso não faltam, como os peixes que produzem óleos, como o óleo de fígado de bacalhau e vegetais que produzem gordura, como o pequi.²⁷

Algumas características estruturais das cadeias dos ácidos graxos colaboram para definir se o elemento será um óleo ou gordura, como o tamanho e o número de

insaturações das cadeias, bem como a isomeria das duplas ligações presentes. Os ácidos graxos saturados de cadeia curta, de até 8 carbonos tendem a ser líquidos, enquanto os de cadeia carbônica maiores tendem a ser sólidos a temperatura ambiente.^{27,31}

Por outro lado, percebe-se que as cadeias saturadas possuem rotação livre, proporcionando uma melhor interação entre as cadeias carbônicas, resultando uma maior atração e conseqüentemente um maior ponto de fusão. Já a existência de insaturações altera a estrutura da cadeia carbônica, dificultando o “empacotamento” dos ácidos graxos, atrapalhando a interação das cadeias e por conseqüência diminuindo a temperatura de fusão.^{27,31} A isomeria também é uma característica que colabora para determinar a temperatura de fusão dos ácidos graxos. O aumento de isômeros *trans* aumenta o ponto de fusão, sendo observadas interações fortes entre as cadeias. Já os isômeros *cis*, tendem a apresentar baixos pontos de fusão, pois dificultam o “empacotamento” dos ácidos graxos, como apresentado na Figura 5, diminuindo a intensidade das interações.^{27,31,32}

3.6.2 Viscosidade cinemática

Quando discutimos sobre a eficiência de motores de injeção por compressão (motores a diesel), a viscosidade e densidade são propriedades físico-químicas importantes.⁴⁰ A viscosidade é uma propriedade que vincula a resistência de um líquido ao escoamento, ou seja, é a força de cisalhamento provocada entre o contato do líquido com a parede, tanto do pistão quanto do cilindro, e está diretamente ligada com as interações intermoleculares e intramoleculares existentes. Portanto quando maior a cadeia carbônica, menor o número de insaturações e maior a presença de duplas do tipo *trans*, maior será a viscosidade.^{31,52}

Muitos produtos derivados do petróleo são utilizados como lubrificantes, e o funcionamento correto do equipamento depende da viscosidade adequada para a situação apresentada. A alta viscosidade pode gerar danos ao motor, pois ela tem a capacidade de ocasionar heterogeneidade na combustão devido à diminuição da eficiência de atomização

do combustível durante a sua injeção na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Portanto, quanto maior a viscosidade, maior é a convergência em gerar esse tipo de problema. Além disso, a viscosidade é muito importante para estimar o armazenamento, manuseio e condições de operações adequadas para equipamento e situação.^{40,52}

3.6.3 Densidade

A densidade também é uma das propriedades físico-químicas que está diretamente ligada com a cadeia carbônica. Quanto maior for o comprimento da cadeia carbônica, maior será a densidade e quanto maior o número de insaturações, menor a densidade.³¹

A densidade é definida pela massa do elemento estudado por um volume já conhecido, portanto quando maior a temperatura, maior será o espaçamento entre as moléculas, diminuindo a quantidade de massa no mesmo volume estudado e consequentemente uma menor densidade.⁴⁰

3.6.4 Índice de Acidez

A acidez é um dos parâmetros que identifica a qualidade da matéria-prima, podendo variar com as condições edafoclimáticas e com as técnicas de plantio, cultivo, colheita e armazenagem das sementes. Além disso, a acidez pode variar com a tecnologia usada para extração e armazenagem do óleo ou gordura.⁴⁰

O índice de acidez é uma propriedade que determina a quantidade de ácidos graxos livres existente na matéria-prima, derivando da hidrólise parcial dos glicerídeos. Quimicamente, é a quantidade de base expressa em miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar uma grama de amostra.⁵³

3.6.5 Umidade

O teor de umidade dos grãos indica a quantidade de água por unidade de massa do grão, seco ou molhado. Sendo assim, é essencial a análise de umidade da oleaginosa trabalhada, desde a colheita até a comercialização.⁵⁴

Essa característica é muito importante durante o armazenamento das oleaginosas, por possuir uma ligação direta com a qualidade da matéria prima, devido as condições favoráveis que a água oferece ao crescimento de microrganismos. Para os óleos lubrificantes por exemplo, a presença de umidade pode provocar a corrosão e desgaste prematuro do equipamento.⁵⁴

3.6.6 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é a reação entre o oxigênio atmosférico e as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados para a formação de radicais. Portanto, a reatividade aumenta com o crescimento do número de insaturações. Deste modo, essa propriedade é muito importante para avaliar a qualidade do combustível produzido, a partir de compostos voláteis, como aldeídos e cetonas, que são os responsáveis pelo odor peculiar de alimentos degradados. Os compostos voláteis têm a sua formação a partir de reações paralelas de peróxidos e hidroperóxidos gerados a partir da oxidação do combustível.^{5,40}

3.6.7 Capacidade calorífica

A capacidade calorífica segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) é a quantidade de energia liberada quando uma massa unitária de combustível é queimada em um compartimento de volume e pressão constantes.⁵⁵

Este é um método aplicado em combustíveis, sólidos ou líquidos, que variam a sua volatilidade a partir de destilados leves para os combustíveis residuais, sendo o conhecimento desse valor essencial quando se considera a eficiência térmica dos equipamentos para produzir potência ou calor, principalmente para aviões e embarcações.⁵⁵

3.6.8 Índice de carbono e teor de cinzas

Essa análise é uma forma de determinar a quantidade de carbono e cinzas que permanece no equipamento após a evaporação e pirólise do combustível utilizado. Esses dados são necessários para estudar a combustão dos combustíveis, verificando se o combustível utilizado é adequado para a situação de trabalho.^{56,57}

3.6.9 Destilação atmosférica

Neste método a destilação atmosférica afere quantitativamente a faixa de ebulição característica de combustíveis, verificando a volatilidade da mistura de compostos, permitindo a comparação com padrões preestabelecidos e que definem a qualidade dos combustíveis.⁵⁸ O conhecimento desses dados é importante para a segurança e desempenho do combustível utilizado. Estudar a faixa de ebulição contribui com informações sobre a composição, propriedades e o comportamento do combustível utilizado, durante o armazenamento e uso.⁵⁸

3.6.10 Índice de cetano calculado

O índice de cetano calculado é uma forma matemática de estimar o número de cetano de combustíveis do método ASTM D4737, através dos dados obtidos por meio da destilação atmosférica. É uma ferramenta que utiliza equações matemáticas, e apesar das

suas limitações, é utilizada em casos onde não é possível realizar a análise do número de cetano.⁵⁹

O Número de cetano está diretamente ligado ao retardo de ignição de combustível no motor, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Portanto, maior será a quantidade de combustível conservada na câmara sem ser consumida no tempo certo, forçando o pistão a gerar mais desgaste ao descer com velocidade superior àquela determinada pelo sistema, danificando o motor a longo prazo.^{59,60}

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Foram adquiridos da VETEC Química Fina LTDA e utilizados sem purificação os seguintes reagentes:

- Metanol 99,8%
- KOH 85%
- MgSO₄ 98 – 100%
- Hexano 97%
- H₂SO₄ 95 – 98%
- Ácido fosfórico 85%

4.2 Obtenção da matéria-prima

A pesquisa teve início com a obtenção das matérias primas essenciais, as oleaginosas. As sementes de munguba foram coletadas em árvores da Universidade Federal de Alagoas no Campus AC em Maceió. Já as sementes de tinguí foram coletadas em árvores nativas no próprio Distrito Federal. Ambas as sementes foram armazenadas no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) da UnB.

Em seguida, cada oleaginosa foi desidratada por 4 h em uma estufa a 130 °C e verificada a sua umidade conforme a norma AOCS Ai 2-75. Para aumentar a eficiência da extração, cada semente foi triturada em um moinho de bancada da ARBEL (21106), com o intuito de aumentar a sua área superficial e facilitar a extração do material lipídico a partir das interações com o solvente, chegando a uma granulometria adequada para a etapa de extração do material lipídico.

Para a extração do óleo, foi coletado cerca de 150 g da semente triturada e adicionada em cada copo de papel filtro, onde foi utilizado cerca de 500 mL de n-hexano como solvente em refluxo durante 10 h em um extrator Soxhlet, a 70 °C, de acordo com a norma AOAC Am 2-93, como exibido na Figura 12.



Figura 12 - Soxhlet para extração dos óleos

Posteriormente foi adicionado sulfato de magnésio ($MgSO_4$) a solução de óleo e solvente, e mantida em repouso por 2 h para retirar a água, filtrando a solução em uma placa porosa com terra de infusório. O solvente foi retirado em um evaporador rotativo QUIMIS (Q344B2) de alto vácuo até que o peso permaneça constante. Finalmente, é retirada pequenas quantidades de solvente em um sistema a alto vácuo, apresentando por

final apenas os óleos desejados e exibidos na figura 13. Foi extraído ao longo da pesquisa, cerca de 1,5 L de cada óleo, o suficiente para todas as etapas do projeto.

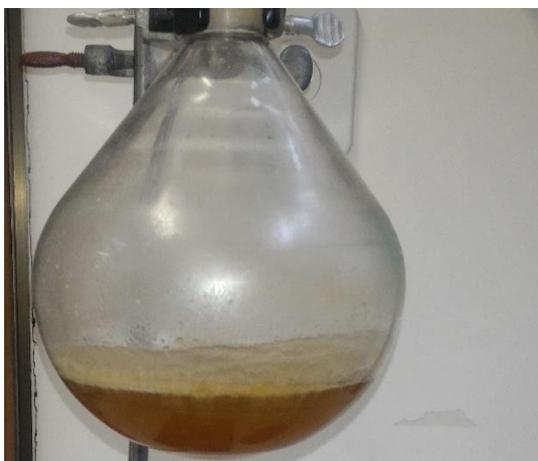


Figura 13 - Óleo de munguba a esquerda e óleo de tinguí a direita, após a retirada de água e solvente.

4.3 Obtenção do biodiesel

O biodiesel foi produzido a partir das reações de esterificação e transesterificação. Após a caracterização dos óleos e gorduras, percebeu-se um alto valor para o índice de acidez, portanto os monoalquilésteres foram obtidos a partir das reações de esterificação seguida da transesterificação. Para o tinguí foram realizadas uma esterificação acompanhada de uma transesterificação, já para a gordura de munguba, foi necessária uma esterificação a mais, devido ao seu alto índice de acidez.

Para a reação de esterificação acida foi utilizado um balão de fundo redondo de 500 mL, com agitação magnética e um condensador. A proporção molar de óleo ou gordura e metanol foi de 1:9, portando reagiu 200 g de óleo ou gordura vegetal com 70 g de metanol (CH_3OH) e 2 g de ácido sulfúrico (H_2SO_4), na proporção molar de 1:35 em relação ao metanol adicionado. Em seguida a reação foi aquecida em um banho de 60 °C, sob agitação vigorosa durante 2 h. Com o produto obtido, foi realizada uma lavagem com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 5 % (m/V), para neutralizar o ácido adicionado, seguida de 3 lavagens de água destilada.

A próxima reação foi a de transesterificação, ela foi realizada em um balão de fundo redondo de 500 mL, adicionando-se ao produto obtido na esterificação hidróxido de potássio (KOH) e metanol, em uma proporção molar de óleo e metanol de 1:9 sendo adicionado 1 % (m/m) de hidróxido de potássio na proporção molar de 1:40 em relação ao metanol. A reação foi sustentada sob agitação magnética durante 2 h em temperatura ambiente para o óleo de tingui e a 60 °C para a gordura de munguba, devido ao seu ponto de fusão elevado. De posse do biodiesel como produto principal e a glicerina como subproduto, a última removida com o auxílio de um funil de separação. A mistura de monoalquilésteres obtida foi lavada com ácido fosfórico (5 % v/v) para neutralizar o catalisador, seguida de três lavagens com água destilada, e por final colocado em um frasco com sulfato de magnésio por 2 h para retirada de água.

4.4 Reação de Pirólise

Para a reação de craqueamento foi montado um sistema com um balão de 3 bocas de 500 mL e condensador, conforme mostrado na Figura 14. Foi adicionado ao balão cerca de 175 g de óleo e 0,175 g (0,1% m/m) de um complexo de Ni(II), utilizado como catalisador. Estudos recentes comprovaram a utilização de um catalisador de Ni(II) em 0,1% (m/m) provoca uma redução de 60% do tempo necessário para ativar a viscosidade necessária para ocorrer a reação. Em reações acima de 300 °C, Ni contribui para a quebra

das insaturações, promovendo o surgimento de radicais, que são partes integrantes do processo de craqueamento térmico.⁶¹

Após a adição dos reagentes, o balão foi aquecido utilizando uma manta térmica controlada por um termopar em contato com o meio reacional, mantendo-se a uma temperatura de 400 °C a pressão atmosférica. Rapidamente percebe-se uma mudança de cor do óleo, ficando com uma cor preta, e verifica-se a formação de voláteis. Após a condensação dos voláteis no condensador, é coletado o bio-óleo em uma proveta. As reações foram interrompidas quando cerca de 75% do óleo foi convertida em craqueado ou quando ocorreu perda de contato entre o termopar e o óleo de trabalho, totalizando cerca de 3 h de pirólise.



Figura 14 - Sistema utilizado para a reação de pirólise

Ao final da reação, o resíduo que permaneceu no balão era altamente viscoso, semelhante ao piche, conforme apresentado na Figura 15. Já o produto condensado (Figura 16), era formado por duas fases, uma aquosa e outra orgânica, que é o bio-óleo, sendo elas separadas com o auxílio de um funil de separação. Foi observado também que ocorreu uma perda pequena de voláteis não condensados.



Figura 15 - Resíduo do craqueamento térmico

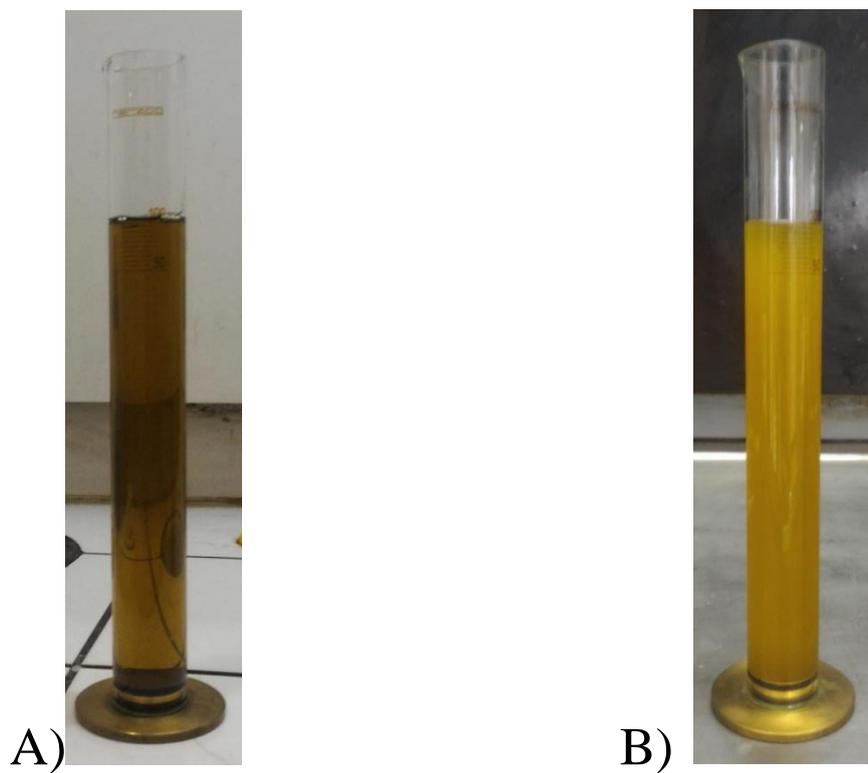


Figura 16 - Bio-óleo produzidos, A) munguba e B) tingui.

4.5 Caracterização físico-química da matéria-prima e dos biocombustíveis

Os biocombustíveis produzidos foram analisados conforme as normas adotadas pela ANP, para diesel e biodiesel automotivo. As normas seguem os métodos utilizados pela *American OilChemists' Society* (AOCS) e a *American Standard Testing Methods* (ASTM).

A viscosidade cinemática foi calculada utilizando a norma ASTM D445, empregando um Viscosímetro de Ubbelohde e um Banho Termostático Digital (HVB – 438) (Figura 17).

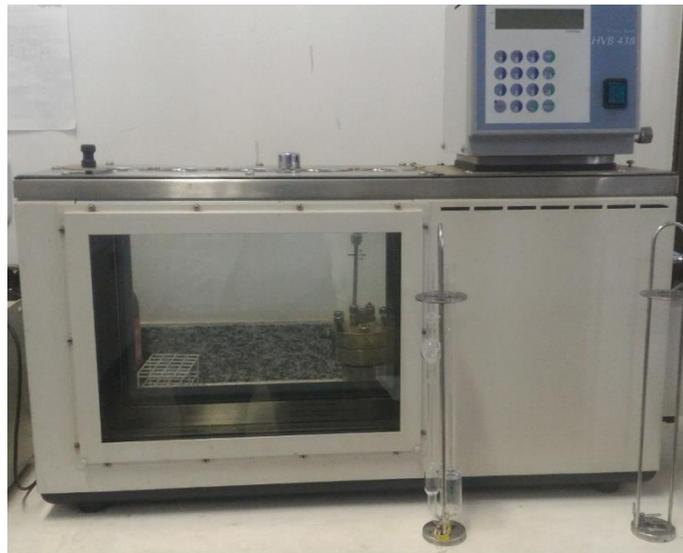


Figura 17 - Viscosímetro de Ubbelohde e um Banho Termostático Digital (HVB – 438)

A densidade seguiu a norma NBR 7148, com o auxílio de um densímetro digital da marca Anton Parr (DMA 35N), exibido na Figura 18. Nas amostras que permaneciam sólidas a temperatura ambiente, ou seja, eram gorduras, as amostras foram aquecidas em

banhos termostáticos até chegar as temperaturas desejadas para o estudo da densidade, sendo as análises realizadas em triplicatas e o resultado exibido no próprio densímetro.



Figura 18 - Densímetro digital (DMA 35N)

A acidez foi analisada segundo a norma AOCSCd 3d-63, verificando por índice de acidez por meio de uma titulação ácido-base.

A estabilidade oxidativa foi realizada no equipamento Rancimat (Metrohm 743), seguindo a norma EN 14122. Esse equipamento consegue realizara aceleração da oxidação das amostras a temperatura controlada, através da adição controlada de oxigênio. A capacidade calorífica foi avaliada através de um calorímetro (Parr 6725), apresentado na

Figura 19, por meio da norma ASTM D240. Inicialmente foi realizada a padronização do equipamento com ácido benzoico de acordo com a norma.



Figura 19 - Calorímetro (Parr 6725)

O índice de carbono foi determinado pela norma ASTM D189.

Para o teor de cinzas foi acompanhado conforme a norma ASTM D482, usando uma mufla BRAVAC (0045 03 08 2) aquecida a 700 °C.

A destilação atmosférica foi realizada por meio da norma ASTM D86, utilizando um destilador automático Herzog (HDA 86).

O índice de cetano é realizado a partir dos dados de densidade e da destilação atmosférica conforme e indicado no método ASTM D613.

4.6 Caracterização química da matéria prima e dos biocombustíveis

Após a caracterização físico-química dos óleos e produtos, foi realizada a caracterização química, para determinar as suas composições. A composição do óleo foi estudada por meio do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR), ressonância magnética nuclear (H^1 RMN), calorímetro diferencial de varredura (DSC) e cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE). Já a composição do bio-óleo foi verificada por meio de uma cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-MS) e FT-IR e o biodiesel foi caracterizado por CLAE.

Os espectros de infravermelho foram realizados no equipamento da Shimadzu IR-Prestige-21 acoplado a uma célula de Refletância Total Atenuada (ATR) da Pike Technologies, horizontal de 7 cm de comprimento. Essa célula cobre uma região de 650 a 4000 cm^{-1} , equipado com um detector DLATGS, com uma resolução de 4 cm^{-1} .⁶²

As análises de RMN foram realizadas em um equipamento da Varian, com 600 MHz de campo e o software MestReNova para o estudo. Para a análise foi adicionado Tetrametilsilano (TMS) com clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) na amostra e os deslocamentos dos picos (δ) foram exibidos em parte por milhão (ppm). Para a identificação dos picos apresentados no espectro de forma qualitativa, foi assumido o pico do TMS como referencial inicial de 0,0 ppm. Assim o deslocamento em 0,9 ppm é referente ao deslocamento do H da metila, os deslocamentos obtidos entre 4,1 a 4,3 ppm foram referentes ao deslocamento do hidrogênio terminal do glicerol, entre 5,2 e 5,3 ppm apresenta o hidrogênio ligado ao carbono do éster e em 5,34 a 5,4 ppm aos hidrogênios ligados aos carbonos que formam duplas ligações.⁶³

As análises do HPLC foram identificadas a partir do cromatógrafo da SHIMADZU CTO-20A, com detector UV- Vis em 205 nm e com uma coluna Shim-Pack VP – ODS (C – 18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno). Inicialmente diluiu-se as amostras estudadas em uma solução de 2- propanol/hexano (5:4 v/v) e em seguida foi adicionado cerca de 20 μL ao equipamento com o auxílio de uma seringa, em uma vazão de 1 mL min^{-1} e a uma temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$.⁶⁴

Para a cromatografia gasosa foi utilizado um cromatógrafo da SHIMADZU CG-17 acoplada a um detector de massa e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 μm de espessura de filme. A temperatura inicial da prática foi de 80 °C, até alcançar 180 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Para a identificação de cada pico foi utilizado o software Wiley Library CLASS-5000, 6ª edição, requerendo uma similaridade mínima de 95%.

Para a análise de DCS foi utilizado o equipamento da SHIMADZU DSC-60. Essa análise é importante para determinar o ponto de fusão das amostras trabalhadas. Onde uma gota da amostra foi aquecida de -50 até 100 °C com uma taxa de 5 °C min^{-1} . O DSC é um equipamento que verifica a capacidade de aquecimento de uma amostra sob condições isobáricas, adquirindo parâmetros termodinâmicos, portanto ao comparar o aquecimento da amostra com uma cápsula vazia, é possível verificar a diferença de energia responsável pela temperatura de fusão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração e caracterização de óleo e gordura

Inicialmente foram realizados os estudos sobre umidade e extração das sementes de munguba e tingui. Para a primeira obteve cerca de 8,64 % de umidade e 40,36 % de lipídios, enquanto a segunda apresentou aproximadamente 4,96 % de umidade e 34,35 % de óleo em sua composição, valor de óleo bastante aceitável, ainda mais quando comparado com outras fontes, como soja e algodão (aproximadamente 20 %).²⁷ Devido aos poucos estudos realizados para essas oleaginosas, não foi encontrado na literatura informações que informasse tanto sobre a produtividade, quanto sobre o tempo de amadurecimento dos frutos, possibilitando uma comparação melhor com outras oleaginosas.

Foi observado que o óleo de munguba se apresentou no estado sólido a temperatura ambiente (Figura 20), sendo considerada, portanto uma gordura. Para verificar a sua temperatura de fusão, foi realizada uma varredura diferencial de calorimetria (Figura 21), para comparar o fluxo de calor entre as amostras de estudo e uma capsula vazia, encontrando a temperatura de fusão dos produtos.



Figura 20 - Gordura de munguba

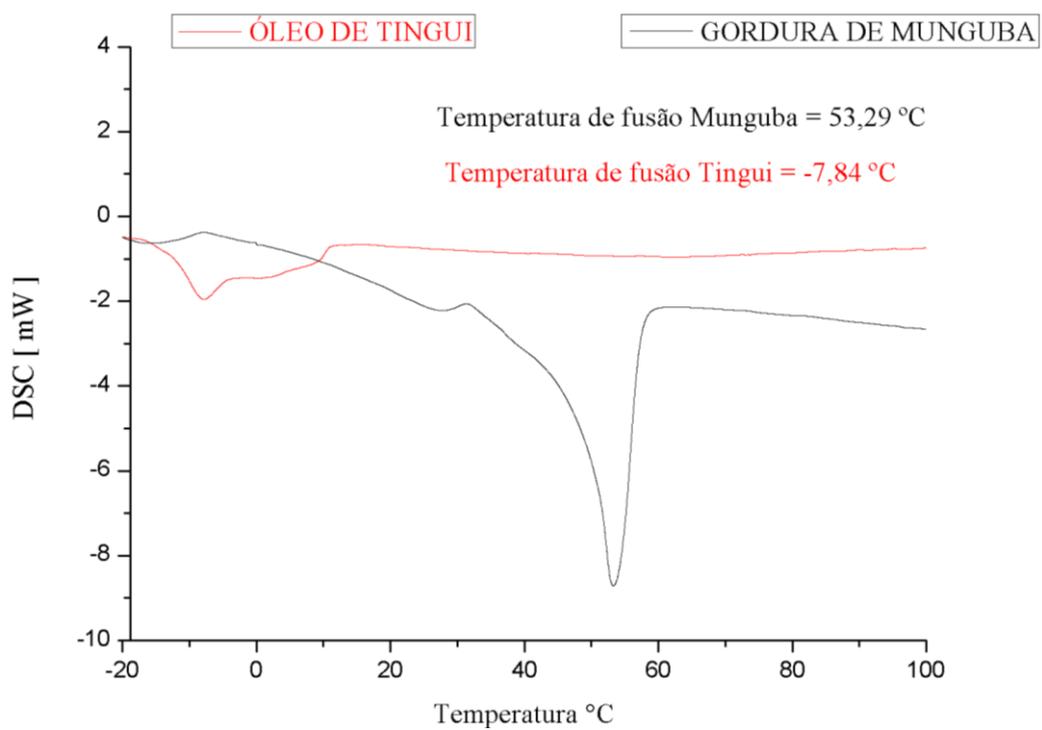


Figura 21 - DSC da gordura de munguba e do óleo de tingui

A munguba exibiu uma temperatura de fusão de 53,29 °C, enquanto o tingui apresentou -7,84 °C. Essa diferença pode ser explicada pelas características de cada componente, a partir da quantidade de saturações e insaturações, a conformação, a quantidade e comprimento dos ácidos graxos livres. Para isso foi realizada uma cromatografia líquida de alta eficiência para determinar a composição dos ácidos graxos, apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição dos ácidos graxos dos óleos e gorduras

Ácido Graxo	Munguba	Tingui
Ácido Mirístico C14 : 00	0,2	-
Ácido Palmítico C16 : 00	69,4	6,8
Ácido Palmitoléico C16: 01 cis 9	0,1	6,9
Ácido Esteárico C18 : 00	3,7	1,8
Ácido Oléico C18 : 01	9,3	46,4
Ácido Linoléico C18 : 02, (9, 12)	8,7	4,7
Ácido Linolênico C18 : 03 (9, 12, 15)	1,0	0,3
Ácido Araquídico C20 : 00	2,8	7,3
Ácido Gadoléico C20 : 01	-	6,3
Ácido Behênico C22 : 00	-	4,4
Ácido Erúcido C22 : 01	-	2,9
Ácido Lignocérico C24 : 00	-	6,9
Outros	4,8	5,3
Saturadas	76,1	27,2
Mono-insaturadas	9,4	55,6
Poli-insaturadas	9,7	11,9

A composição dos óleos e gorduras está diretamente ligado com as suas propriedades físico-químicas, como viscosidade, densidade, estabilidade oxidativa e poder

calorífico são fortemente influenciadas por essa composição. A justificativa se encontra nas interações intramoleculares e intermoleculares de Van Der Waals, percebe-se que as cadeias saturadas possuem rotação livre, proporcionando uma melhor interação entre as cadeias carbônicas, resultando uma maior atração e conseqüentemente um maior ponto de fusão. Já a existência de insaturações altera a estrutura da cadeia carbônica, dificultando o “empacotamento” dos ácidos graxos, diminuindo as interações das cadeias e por conseqüência diminuindo a temperatura de fusão.^{27,31}

A gordura de munguba composta basicamente por ácidos graxos de cadeias saturadas, cerca de 76,1%, apresentando o ácido palmítico como principal ácido graxo (69,4%), ao contrário o óleo de tingui que é composto fundamentalmente por ácidos graxos de cadeias insaturadas, aproximadamente 67,5%, possuindo o ácido oleico (46,4%) mais distribuído em sua composição. A composição dos ácidos graxos da gordura de munguba se assemelha com a encontrada na literatura, a pequena alteração no percentual de material lipídico e da composição dos ácidos graxos, pode ser justificada condições edafoclimáticas de armazenamento dos frutos, foi encontrado em outros estudos uma quantidade de 38,39% de material lipídico em sua composição, com um domínio do ácido palmítico, aproximadamente 44,93%.¹⁴ Já para o tingui, nenhuma informação sobre a composição dos ácidos graxos foi encontrada na literatura.

A análise de CLAE também indicou uma alta quantidade de ácidos graxos livres, cerca de 9% para a gordura de munguba (Figura 22) e 4% para o óleo de tingui (Figura 23), o que já indica a ocorrência de reações de hidrólise. Essa reação promove o aumento da quantidade de ácidos graxos livres, aumentando o índice de acidez.

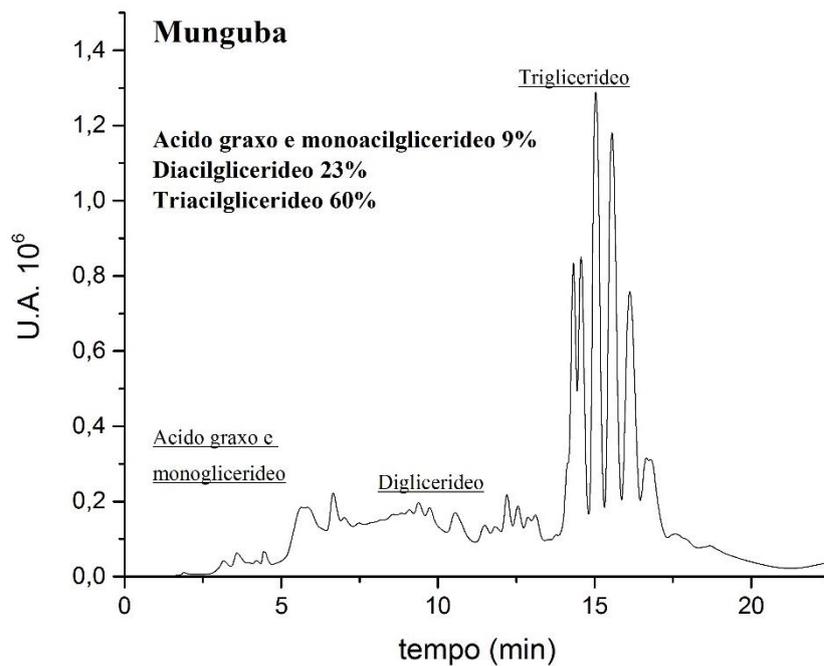


Figura 22 - CLAE da gordura de munguba

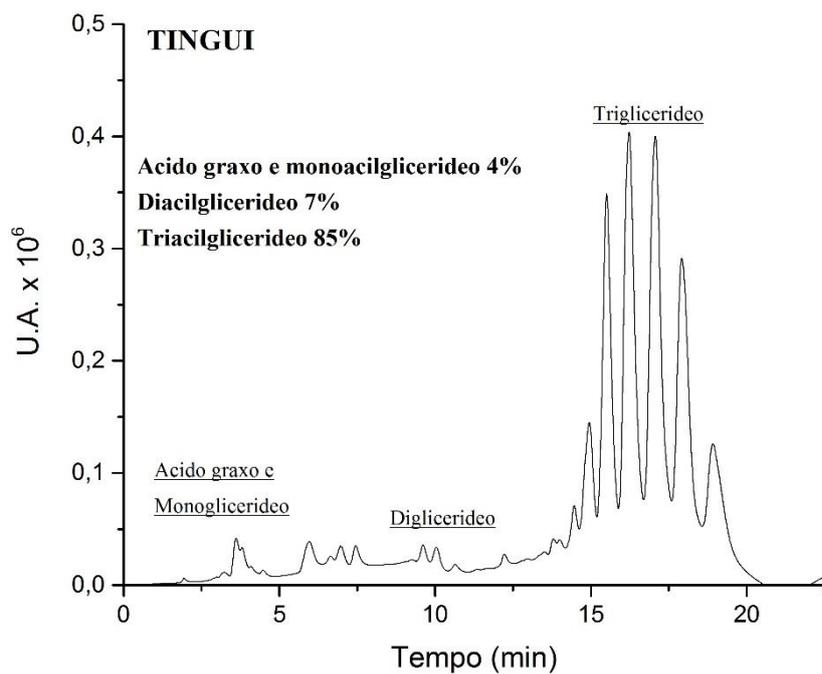


Figura 23 - CLAE do óleo de tingui

Também foi realizada análises de H^1 RMN para os produtos extraídos (Figura 24 e 25) e calculadas as áreas dos deslocamentos de H observados anteriormente, através do software MestReNova e exibidos na Tabela 2 e na Figura 25 os deslocamentos químicos dos espectros de H^1 RMN em um triacilglicerídeo.

Os dois espectros das figuras 24 e 25 revelaram os sinais dos grupos funcionais dos produtos extraídos. Foi assumido o pico do TMS como referencial inicial de 0,0 ppm e próximo a 0,9 ppm é exibido o H referente a metila, entre 4,1 e 4,3 ppm está o hidrogênio terminal do glicerol, o deslocamento do hidrogênio interno é revelado próximo a 5,2 e 5,3 ppm e a vibração do H da insaturação se apresenta em 5,34 e 5,4 ppm.

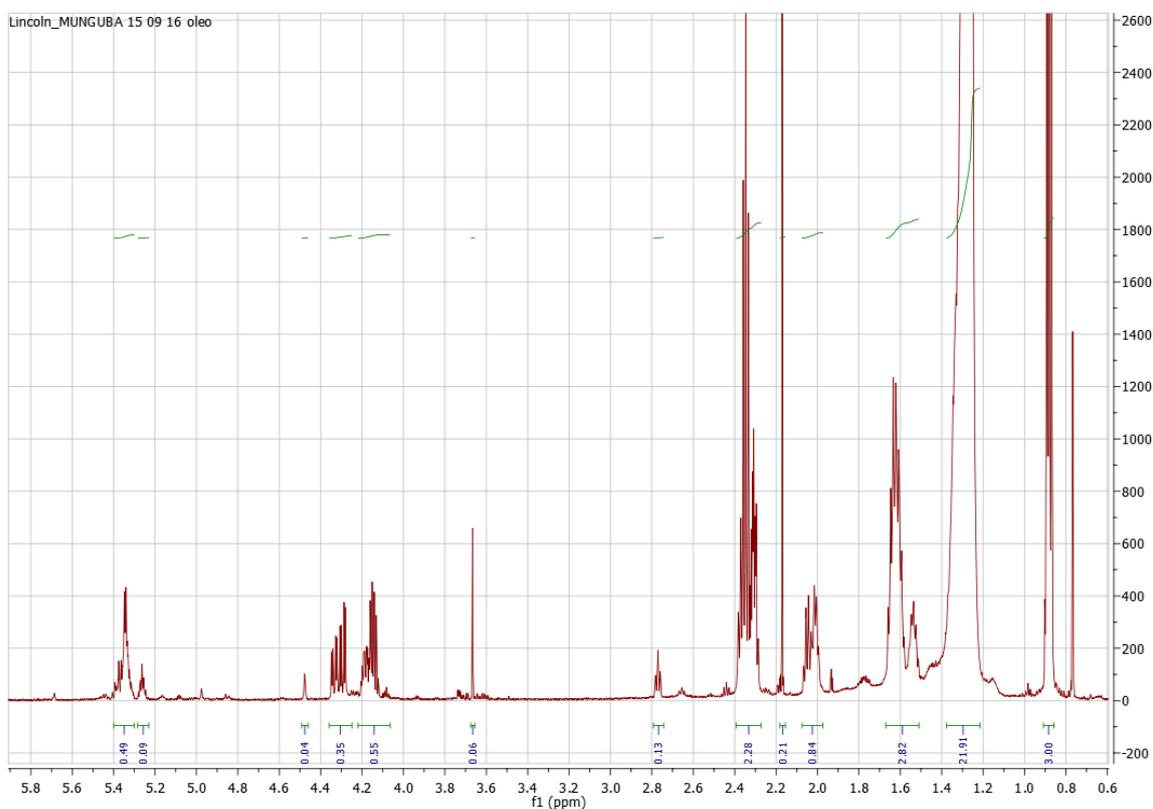


Figura 24 - H^1 RMN da gordura de munguba

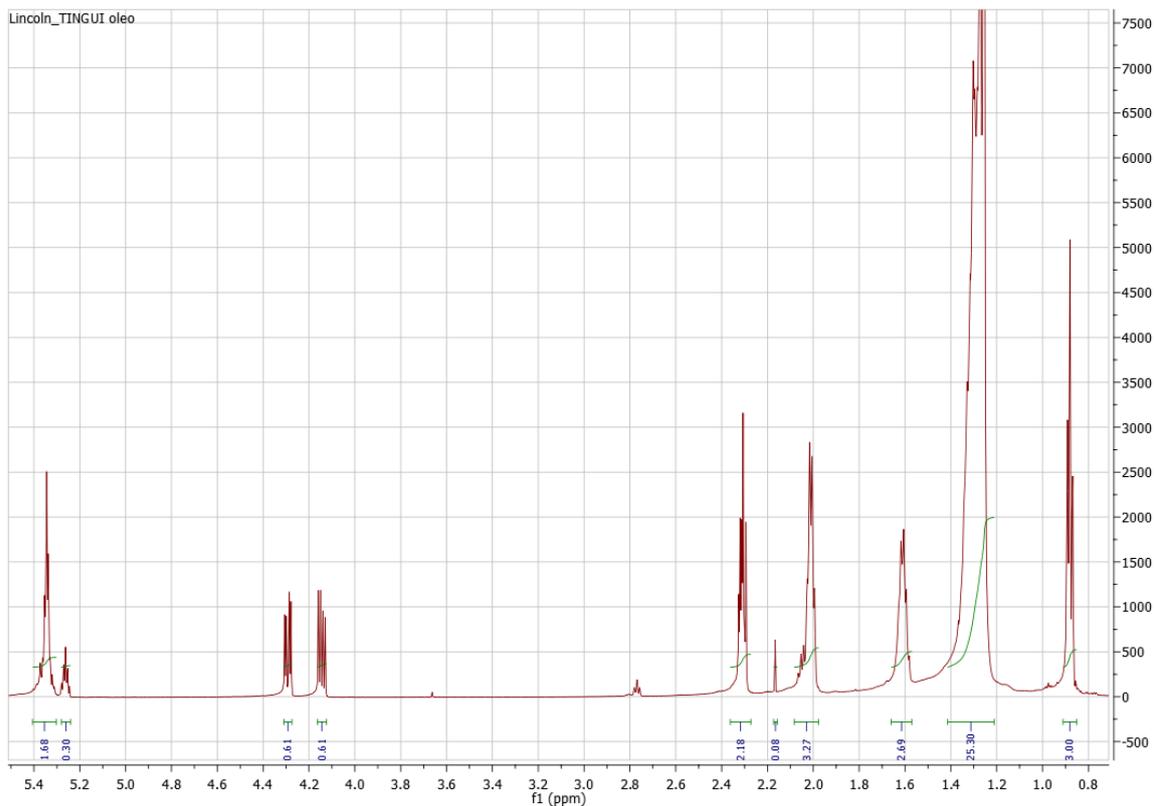


Figura 25 - ^1H RMN do óleo de tinguí

Foram calculadas as áreas dos deslocamentos de H observados anteriormente, através do software MestReNova e exibidos na Tabela 2 e na Figura 26 os deslocamentos químicos dos espectros de ^1H RMN em um triacilglicerídeo.

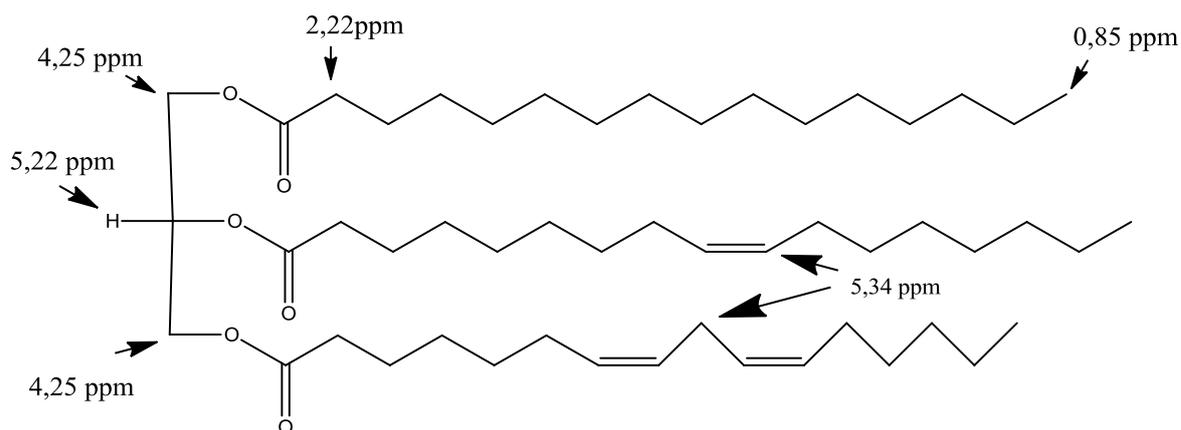


Figura 26 – Representação de um triacilglicerídeo deslocamentos químicos dos espectros de ^1H RMN.

Tabela 2 - Áreas dos espectros de ^1H RMN estudados

Deslocamento Químico (PPM)	Atribuição	Munguba	Tingui
0,9	-CH ₃ (grupos acil)	3,00	3,00
4,1 – 4,3	-CH ₂ OCOR (glicerol)	0,55	0,61
5,2 – 5,3	> CHOCOR	0,9	0,3
5,34 e 5,4	-CH=CH-	0,49	1,68

As áreas dos picos dos espectros confirmam o esperado nos resultados da composição dos ácidos graxos. O tingui apresenta uma área de deslocamento dos hidrogênios da insaturação três vezes acimada ao encontrado na munguba, no deslocamento entre 5,34 e 5,4, o que é confirmado ao observar a quantidade de ácidos graxos insaturados para o óleo e gordura, cerca de 67,5% para o tingui e 19,1% para a munguba.

As propriedades físico-químicas também foram determinadas e apresentadas na Tabela 3. A viscosidade dos óleos e gorduras foi estudada conforme a norma ASTM D445. Para a gordura de munguba a temperatura da análise teve que ser adaptada, já que seu ponto de fusão é de 53 °C e a norma determina que a análise seja realizada a 40 °C, portanto a prática foi realizada a 60°C, apresentando uma viscosidade de 13,28 mm² s⁻¹, porem dificulta a comparação com outras gorduras. Já para o óleo de tingui, foi possível realizar a prática com a temperatura padronizada, encontrando 44,6 mm² s⁻¹. Valor próximo ao encontrado na literatura quando comparado com outras oleaginosas com o perfil de ácido graxo semelhante. O óleo de tingui apresentou aproximadamente 27,2% de ácidos graxo saturados, outras fontes semelhantes são a macaúba e andiroba, elas apresentam cerca de 30% e 36,3% respectivamente de ácidos graxos saturados, a macaúba apresenta uma viscosidade de 41,9 mm² s⁻¹ e a andiroba 38,4 mm² s⁻¹.^{5,43}

Com a densidade não foi diferente, a norma NBR 7148 indica que o procedimento seja realizado com 20°C, porém para a gordura de munguba a prática foi realizada novamente com 60 °C, encontrando 0,915 g cm⁻³, apresentando uma dificuldade para a comparação com outras oleaginosas. Já para o óleo de tingui foi encontrado o valor de

0,893 g cm⁻³. Assim sendo, a mesma justificativa para a viscosidade se aplica a densidade, portanto as insaturações são determinantes na característica de óleos e gorduras, quanto maior a quantidade de cadeias insaturadas, menor as forças intermoleculares e intramoleculares, portanto menor a densidade e viscosidade. Como apresentadas anteriormente, a macaúba e andiroba possuem uma quantidade maior de ácidos graxos saturados, e como consequência também apresentaram uma maior densidade, cerca de 0,919 g cm⁻³ e 0,915 g cm⁻³ respectivamente. ^{5,43}

Tabela 3 - Características físico-químicas da gordura de munguba e óleo de tingui

Características Físico-químicas		Munguba Gordura	Tingui Óleo	Método
Densidade (g cm ⁻³)	20 °C 60 °C	- 0,915	0,893 -	NBR 7148
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	40 °C 60 °C	13,28	44,6	ASTM D445
Índice de acidez (mg(KOH) / g(amostra))		76	2,9	AOCS Cd3d-63
Capacidade calorífica (MJ Kg ⁻¹)		40,09	41,79	ASTM D240
Índice de carbono (%)		1,44	1,47	ASTM D189
Teor de cinzas (%)		0,47	0,02	ASTM D482
Estabilidade oxidativa (h)		2,2	Acima de 30h	EN 14112

O alto índice de acidez também contribui para justificar os dados encontrados. Uma acidez alta indica uma grande quantidade de ácidos graxos livres, que permite a interação por ligação de hidrogênio através do ácido carboxílico. Isto aumenta a dimerização dos ácidos graxos, aumentando tanto a densidade quanto a viscosidade. Foi realizada uma cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para verificar o perfil do material lipídico extraído e apresentado na Figura 22 para a gordura de munguba e na Figura 23 para o óleo de tingui. A gordura de munguba e o óleo de tingui apresentaram uma grande quantidade de ácidos graxos livre, 9% para a munguba e 4% para o tingui, já indicando a ocorrência das reações de hidrólise, que produzem ácidos graxos livres. Essas quantidades justificam a necessidade da reação de esterificação antes da transesterificação para a produção de biodiesel. ^{5,43}

A análise de Rancimat da gordura de munguba delongou 2,1 h para atingir o tempo de indução. Contudo, este valor é considerado baixo para uma gordura que apresenta 76,1% de saturação. Gorduras saturadas, como a de ouricuri que apresenta um grau de saturação de 90%, apresentam cerca de 10,7 h de tempo de indução.⁴³ O óleo de tingui apresentou um tempo de oxidação muito alto (acima de 30 h), e provavelmente devido algum antioxidante presente no óleo, impedindo que este sofra oxidação com facilidade, aumentando o tempo de oxidação. Resultado que pode ser justificado pelo RMN do óleo de tingui (Figura 25), foi observado um deslocamento químico em 5,35 ppm referente a hidroxila do anel aromático presente no antioxidante, como o tocoferol.^{65,43}

Já o poder calorífico encontrado foi compatível com o encontrado na literatura, a munguba apresentou 40,09 MJ Kg⁻¹, valor próximo ao encontrado para a gordura de ouricuri, que possui cerca de 90% de ácidos graxos saturados e um poder calorífico de 38,6 MJ Kg⁻¹. Já o tingui exibiu um poder calorífico de 41,79 MJ/Kg, enquanto outra fonte com o perfil de ácido graxo semelhante como macaúba, apresenta um poder calorífico de 40,3 MJ Kg⁻¹.^{5,43}

5.2 Caracterização dos bio-óleos

Após a caracterização do óleo e da gordura, foi realizada a síntese de bio-óleo através da reação de pirólise a pressão atmosférica e verificada a sua composição em uma análise no CG-MS. Observou-se que na formação dos craqueados ocorreram a diferentes temperaturas, o óleo de tingui apresentou uma condensação do seu produto a 346,2°C e a gordura de munguba a 371 °C. Ao final do procedimento foi verificado que houve a formação de um resíduo viscoso, semelhante ao piche, que permaneceu no balão.

Foi observado também que a gordura e o óleo obtiveram rendimentos diferentes, isso ocorre devido a sua composição de ácido graxo, que leva a formação de diferentes componentes. A munguba produziu um rendimento de aproximadamente 68 % e o tingui apresentou 55 % de rendimento na reação. Isso revela que dependendo da composição da

matéria-prima utilizada, o rendimento será diferente, quanto maior o número de insaturações do óleo de trabalho, maior será a quantidade de resíduo produzido e menor o rendimento da reação em bio-óleo,

Após a formação dos produtos, foi realizada as análises de FT-IR e CG-MS, sendo observado que o craqueamento térmico gerou misturas complexas e similares com mais de 500 hidrocarbonetos e compostos oxigenados, principalmente olefinas alifáticas, parafinas e ácidos carboxílicos com cadeias curtas e longas.

Foi realizada a análise de infravermelho da munguba e tingui (Figura 27) e dos bio-óleos produzidos (Figura 28). Nos dois bio-óleos foram observadas um aumento da acidez, a presença de ácidos carboxílicos pode ser observada na banda entre 3350 e 2750 cm^{-1} referente ao estiramento C-H, dos quais é observado um alargamento da banda nesta região. A absorção nessa faixa de estudo é característica da dimerização de ácidos carboxílicos através das ligações de hidrogênio entre os grupos carboxila, revelando os compostos ácidos e o aumento de acidez entre óleo e gordura de trabalho e os bio-óleos produzidos. Também foi observado um aumento nas bandas referente ao estiramento C=O ao ácido carboxílico, na banda próxima a 1750 , comprovando um aumento da presença de ácidos carboxílicos. No infravermelho do bio-óleo observa-se o desaparecimento do éster na banda de 1700 , indicando um aumento na acidez durante a reação de pirólise.

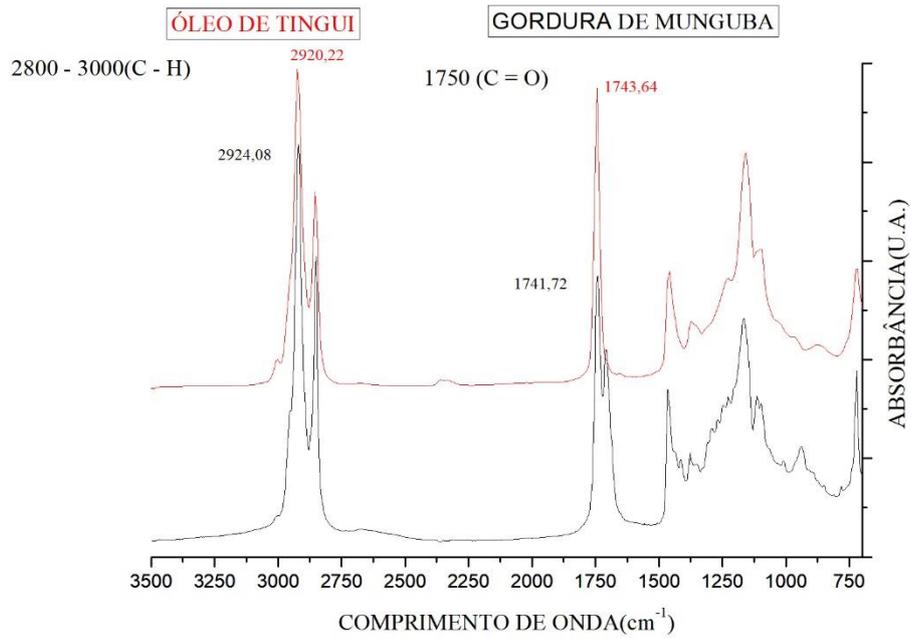


Figura 27 - Infravermelho da gordura de munguba e do óleo de tingui

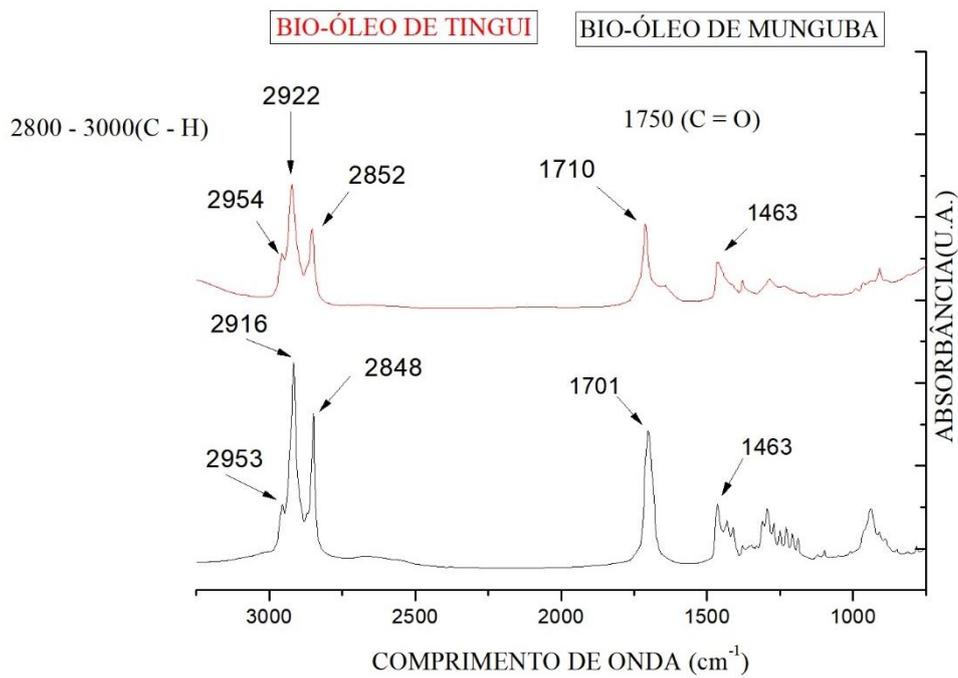


Figura 28 - Infravermelho dos bio-óleos produzidos

Em seguida foi realizado o estudo da composição dos bio-óleos através do CG-MS, focando nos componentes mais entre 5 a 44 carbonos e nos oxigenados entre 7 e 20 carbonos. Porém muitos picos não foram identificados devido à baixa similaridade e área pequena, portanto essa análise é considerada qualitativa, mas de grande contribuição na caracterização e no comportamento de cada produto. Os cromatogramas dos bio-óleos estão mostrados nas Figuras 29 e 30, já os componentes identificados nas Tabelas 4 e 5.

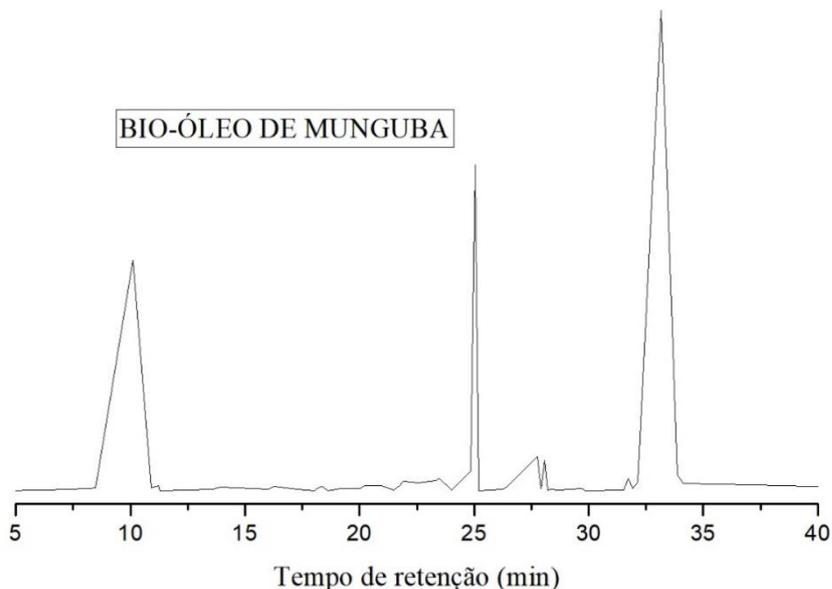


Figura 29 - CG-MS do bio-óleo de munguba

Tabela 4 - Componentes do craqueado de munguba

Munguba			
Constituinte	Similaridade (%)	Área (%)	TR (min)*
Ácido Cáprico	91	0,62	22,55
Tetradeceno	96	0,81	23,33
Tetradecano	95	0,97	23,48
Hexadeceno	94	1,51	24,83
Octadecano	91	24,81	25,03
Nonadeceno	87	2,64	27,78
Tricosano	93	2,35	28,07
Ácido Pámitico	93	36,5	33,17

*Tempo de retenção

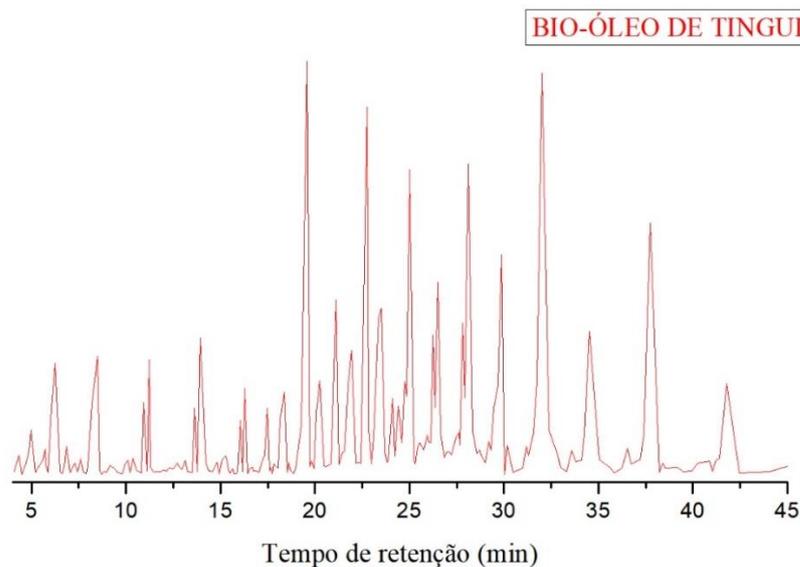


Figura 30 - CG-MS do bio-óleo de tingui

Tabela 5 - Componentes do craqueado de tingui

Tingui			
Constituinte	Similaridade (%)	Área (%)	TR (min)*
Hexano	94	1,38	6,25
Heptano	96	1,47	8,47
Octeno	96	1,47	8,47
Octano	94	0,89	11,10
Nonano	93	1,7	13,9
Decano	93	1,07	16,29
Ácido caprílico	90	5,12	19,58
Ácido palmítico	86	2,17	21,11
Ácido Cáprico	92	4,55	22,74
Tetradecano	91	2,07	23,5
Ácido oléico	86	0,94	24,09
Tetradecano	93	0,98	24,85
Hexadecano	91	3,78	25
Nonadeceno	89	1,73	26,5
5-N-Butil-hexadecano	91	2,38	26,5
Pentacosano	90	3,85	28,1
Octasano	91	2,73	29,88
Nonacosano	91	4,96	32
Tricontano	91	1,77	34,53
Dotriacontano	92	3,11	37,75
Pentatriacontano	92	1,13	41,78
Tetratetracontano	87	1,6	46,9

*Tempo de retenção

Pode-se observar que para o bio-óleo de tingui apresentou picos em quase todo o cromatograma, devido a composição do óleo de tingui possuir uma maior quantidade de cadeias carbônicas insaturadas. Resultado semelhante aos óleos de macaúba, andiroba e castanhola, todas elas com aproximadamente 70% de ácidos graxos insaturados, essa característica promove uma maior quantidade de picos no tempo de retenção acima de 16 min, porque durante a pirólise com aproximadamente 30% do óleo acontece somente a separação do glicerol formando hidrocarbonetos de cadeias grandes e com 70% restante ocorre a quebra das insaturações, formando cadeias carbônicas menores, que são os picos formados abaixo dos 16 min no cromatograma, além das cadeias carbônicas maiores que podem ser formadas pela junção de radicais formada durante a pirólise.^{7,38,43,66}

Os picos ficaram concentrados entre 20 e 30 min, essa faixa de tempo corresponde às cadeias carbônicas entre 8 e 28 carbonos, mas outros componentes apresentaram quantidades significativas fora dessa faixa observada. Os componentes mais encontrados foram o Ácido caprílico ($C_8H_{16}O_2$) representando 5,12%, o ácido cáprico ($C_{10}H_{20}O_2$) com 4,55%, o hexadecano ($C_{16}H_{34}$) com 3,78%, o pentacosano ($C_{25}H_{52}$) apresentando cerca de 3,85% e dotriacontano ($C_{32}H_{66}$) com 3,11%.

A munguba apresentou um resultado diferente, poucos picos foram identificados e com tempos de retenção distantes, os componentes mais encontrados para o bio-óleo de munguba foram o octadecano ($C_{16}H_{38}$) com 24,81% e ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) com 36,5%. Resultado inesperado, mesmo com uma grande quantidade de cadeias carbônicas saturadas, era esperado um número muito maior de picos no cromatograma do bio-óleo de munguba, outros craqueado derivados de fontes saturadas como o ouricuri (90% de cadeias carbônicas saturadas) apresentaram uma grande quantidade de componentes, principalmente entre o tempo de retenção de 20 a 26 min, com cadeias carbônicas entre 12 e 14 carbonos.

Em seguida foram realizados os testes físico-químicos para os craqueados obtidos a partir da reação de pirólise, comparado com o óleo diesel de petróleo e exibidos na Tabela 6. Os resultados revelam que os combustíveis produzidos possuem características semelhantes aos valores determinados para o diesel de petróleo.

Tabela 6 - Comparação físico-químicas entre óleos e bio-óleo

Características Físico-químicas	Munguba		Tingui		Diesel de petróleo	Método	
	Gordura	Bio-óleo	Óleo	Bio-óleo			
Densidade (g cm ⁻³)	20 °C	-	-	0,893	0,872	0,820	NBR 7148
	30 °C	-	0,816	-	-	- 0,880	
	60 °C	0,915	-	-	-	-	
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	40 °C	-	3,5	44,6	3	2 a 5	ASTM D445
	60 °C	13,28	-	-	-		
Índice de acidez (Mg(KOH) / g(amostra))	-	76	127,85	2,9	127,84	Anotar	AOCS Cd3d-63
Capacidade calorífica (MJ Kg ⁻¹)	-	40,09	39,24	41,79	37,95	-	ASTM D240
Índice de carbono (%)	-	1,44	0,94	1,47	0,75	0,25	ASTM D189
Teor de cinzas (%)	-	0,47	0,01	0,02	0,01	-	ASTM D482
Destilação Atmosférica	10%	-	239,8	-	169,2	-	ASTM D86
	50%	-	318,1	-	275	245 a 310	
	90%	-	-	-	384	360	
Índice de cetano	-	-	Não	-	47,55	46	ASTM D4737

Para comprovar o aumento da acidez dos produtos foi realizada titulações conforme a norma AOCS Cd 3d-63, observando-se um aumento considerado no índice de acidez dos bio-óleos devido a formação dos ácidos carboxílicos durante o craqueamento. Os resultados são exibidos na Tabela 6, possuindo resultados semelhantes, 127,85 mg_(KOH)/g_(amostra) para a munguba e 127,84 mg_(KOH)/g_(amostra) para o tingui. Outros craqueados encontrados na literatura também apresentaram valores altos, como 180,9 mg_(KOH)/g_(amostra) para o ouricuri e 150,9 mg_(KOH)/g_(amostra) para a castanhola.⁴³ A ANP não especifica um valor para o diesel de petróleo, dificultando essa comparação com o diesel.

Também foi verificada a viscosidade dos biocombustíveis, foi possível observar que os craqueados de tingui e munguba ficaram dentro da especificação para o diesel de petróleo. Percebeu-se uma redução na sua viscosidade quando comparada com óleo e gordura, isso decorre durante a reação de pirólise, os triacilglicerídeos sofreram quebras das suas cadeias carbônicas, formando cadeias menores, portanto diminuindo as interações intramoleculares e intermoleculares, facilitando o escoamento e diminuindo o cisalhamento

do biocombustível. O craqueado de munguba apresentou uma viscosidade maior do que o craqueado de tingui, provavelmente por possuir uma maior quantidade de cadeias saturadas, o que pode ser comprovado a partir do CG-MG.

O craqueado de munguba, assim como a sua gordura, se apresenta sólido a temperatura ambiente, portanto foi alterada a temperatura de análise de densidade, elevando-se de 20 °C para 30 °C. Já a densidade do tingui foi determinada com a temperatura especificada pela norma, e ficou dentro da faixa determinada para o diesel de petróleo. Observou-se uma redução na sua densidade, sendo justificada pelo mesmo aspecto da viscosidade, por possuir componentes menores do que o óleo, o craqueado de tingui possui ligações mais fracas, dificultando o empacotamento das moléculas.

Considerando que no processo de craqueamento ocorre a desoxigenação parcial da matéria prima original, espera-se um aumento do poder de combustão do bio-óleo. É possível considerar também que durante o processo de craqueamento ocorre perda de compostos orgânicos leves, removendo assim parte da energia contida nas ligações carbono-carbono e carbono hidrogênio, as quais contribuiriam para o incremento do poder calorífico. Entretanto observa-se tanto no bio-óleo de munguba como no bio-óleo de tingui uma redução do poder calorífico quando comparado com os valores respectivos de suas matérias prima. Os bio-óleos de munguba e tingui apresentaram uma redução do poder calorífico de 2,12 % e 9,18 % respectivamente em relação às suas matérias primas. Observa-se que a variação do bio-óleo de tingui foi maior em função do seu craqueamento ter sido mais acentuado, como pode ser visto nos cromatogramas de CG-MS, em que espera-se uma maior perda de compostos voláteis durante o processo (gerados pela maior reatividade do óleo comparada à gordura) e conseqüentemente uma redução acentuada do poder calorífico em função da perda de compostos orgânicos voláteis. Entretanto, ambos os bio-óleos, principalmente o de munguba são próximos aos valores das suas respectivas matérias primas e inclusive do bio-óleo de soja (39,67 MJ kg⁻¹), conforme relatado na literatura.⁶⁷ O que viabiliza o uso destes materiais como biocombustíveis em função do seu poder calorífico. A ANP não especifica um valor para o diesel de petróleo, dificultando essa comparação com o diesel

O índice de carbono observa a possível formação de coque durante a queima do combustível, quanto mais completa a combustão do combustível, menor o resíduo de carbono. O perfil de queima do combustível e portanto, o resíduo de carbono, pode ser relacionado com as características químicas e físico-químicas do combustível, tal como a densidade e viscosidade. Observou-se que as matérias primas apresentaram maior quantidade de resíduo de carbono, o que é esperado uma vez que as moléculas de triacilglicerídeos são difíceis de entrar em combustão completa, formando coque. Os resíduos de carbono foram menores no bio-óleos quando comparados com as suas matérias primas, porém ficaram aquém do valor estipulado pela norma. Os valores ainda não adequados provavelmente em função da composição química dos materiais, já que o bio-óleo de munguba possui grande quantidade de ácido palmítico, o que dificulta sua combustão completa. O bio-óleo de tingui por sua vez, em função da presença de insaturações advindas de sua matéria prima, pode sofrer reações de polimerização durante a queima, levando também à formação de coque. Os valores de teor de cinzas dos biocombustíveis são baixos, uma vez que a presença de sais e metais contribui para o aumento deste valor, e a composição destes biocombustíveis é essencialmente baseada em hidrocarbonetos, que não contribuem significativamente para o incremento deste valor. As matérias primas possuem um valor maior de teor de cinzas quando comparada com seus respectivos bio-óleos, principalmente a gordura de munguba. Pode-se sugerir que as matérias primas possuem certa quantidade de minerais, os quais são separados no processo de craqueamento.

A destilação atmosférica e o índice de cetano também foram determinados e comparados com o diesel de petróleo, e foi observado novamente a diferença entre os bio-óleos produzidos. A munguba não se enquadra nas determinações para o diesel de petróleo, diferentemente do tingui. As frações leves, 10% de destilação, possuem valores bem diferentes, 239,8 °C para o craqueado de munguba e 169,2 °C para o de tingui, e para as frações de 50% a munguba fica fora da faixa especificada, diferentemente do tingui. Possivelmente a diferença de resultados entre os produtos obtidos é devido à quebra das duplas ligações do bio-óleo de tingui.

O resultado da destilação atmosférica interfere diretamente no cálculo do índice de cetano, é a partir das temperaturas obtidas que se encontra o índice que indica o retardo de ignição de combustível no motor, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Para o craqueado de munguba não foi possível realizar o cálculo, porque a análise de destilação atmosférica necessita da densidade do bio-óleo a 15 °C, e devido a saturação do produto, não foi possível realizar essa análise, já que o craqueado se encontra sólido a essa temperatura, além disso o destilador não alcançou a temperatura de 90 %, também necessário para o cálculo. Porém para o bio-óleo de tingui alcançou um bom resultado, 47,55, valor próximo ao estabelecido para óleo diesel de petróleo.

Portanto conclui-se que dentre os biocombustíveis analisados como craqueado, a munguba produziu um bio-óleo com características fora das determinadas para diesel de petróleo, inviabilizando a sua utilização como biocombustível de forma individual, porém ele pode ser utilizado em blends com outro bio-óleo. Já o tingui exibiu bons resultados, podendo ser usado para produção de biocombustível similar ao diesel, por apresentar propriedades físico-químicas próximas às especificadas para o diesel de petróleo.

5.3 Caracterização do biodiesel

Para a produção de biodiesel, observou-se inicialmente a quantidade de ácidos graxos livres que dificultam a reação de transesterificação básica, para a gordura de munguba e o óleo de tingui, portanto foi realizada uma esterificação ácida seguida da transesterificação básica, com o objetivo de produzir biodiesel, obtendo um resultado de mais de 98% de pureza.

Até o momento não há estudos na literatura sobre o uso de munguba e tingui para sintetizar biodiesel. Os resultados das análises físico-químicas do biodiesel produzido são exibidos na Tabela 7. Com exceção da estabilidade oxidativa do biodiesel de munguba, as propriedades determinadas de ambos os biocombustíveis estão de acordo com os valores

padrões especificados pela ANP para biodiesel, a partir de matérias-primas com composições convencionais de ácidos graxos, como canola, linho e girassol.⁶⁸

Tabela 7 - Comparação físico-químicas entre óleos e biodiesel

Características Físico-químicas		Munguba		Tingui		Biodiesel	Método
		Gordura	Biodiesel	Óleo	Biodiesel	ANP	
Densidade (g cm ⁻³)	20 °C	-	-	0,893	-	0,850	NBR 7148
	25 °C	-	0,872	-	0,872	- 0,9	
	60 °C	0,915	-	-	-	-	
Viscosidade (mm ² s ⁻¹)	40 °C		5,7	44,6	5,7	3 a 6	ASTM D445
	60 °C	13,28					
Capacidade calorífica (MJ Kg ⁻¹)		40,09	39,40	41,79	39,44	-	ASTM D240
Estabilidade oxidativa (h)		2,2	3,86	Acima de 30h	5,23	6	EN 14112
Índice de acidez (mm NaOH/g óleo ⁻¹)		76	0,5	2,9	0,1	0,5(Max)	AOCS Cd3d-63

O biodiesel produzido foi comparado aos valores especificados para biodiesel, já os craqueados obtidos foram comparados com óleo diesel de petróleo. Inicialmente foi verificada a estabilidade oxidativa, o biodiesel de tingui teve um bom resultado, próximo ao especificado para biodiesel, cerca de 5,23 h. Já o biodiesel de munguba o valor foi abaixo do esperado, apesar do aumento da estabilidade oxidativa, a munguba ainda ficou distante do determinado pela ANP para o biodiesel. Era esperado um valor maior para o biodiesel de munguba devido a sua alta quantidade de ácidos graxos saturados, essas cadeias saturadas dificultam a oxidação, aumentando o tempo de indução, como o biodiesel de ouricuri, que apresenta um índice de indução de 9 h.

A densidade, assim como nas análises anteriores, gerou dificuldades devido às fortes interações das misturas de mono-ésteres obtidas, deste modo não foi possível realizar a prática a 20 °C, sendo realizada a 25 °C, dificultando a comparação com as especificações da norma.

Para a análise de viscosidade, o empacotamento das cadeias saturadas do biodiesel não inviabilizou a análise como em outros casos, portanto foi possível realizar os testes a

temperatura determinada pela norma de 40 °C, e foi observado que as viscosidades encontradas se encontraram na faixa especificada para diesel de petróleo.

O procedimento para o poder calorífico do biodiesel diminuiu pouco, não apresentando diferenças expressivas quando comparados a gordura e óleo que os originaram.

6 CONCLUSÃO

Foi estudado duas oleaginosas como matérias-primas para a produção de biocombustíveis. As duas espécies são nativas do território brasileiro e carecem de mais estudos para um melhor conhecimento do fruto como um todo.

Foi possível produzir os biocombustíveis desejados (biodiesel e bio-óleo) pelos métodos tradicionais a partir das fontes estudadas, munguba (*Pachira aquatica*) e tingui (*Magonia pubescens*). Foi encontrado um resultado satisfatório de óleo nas sementes, cerca de 40,36% para a munguba e 34,35% para o tingui. Já para a análise dos biocombustíveis, o tingui revelou possuir um potencial maior para o uso em biodiesel e bio-óleo.

Foram encontrados resultados interessantes para os produtos obtidos, principalmente para o óleo de tingui. Para o produto da pirólise dos óleos a maioria dos resultados de análise das propriedades físico-químicas foram satisfatórios, especialmente o tingui, onde a viscosidade, densidade, destilação atmosférica e índice de cetano se encontraram em conformidade com as determinações da norma para diesel, e para a capacidade calorífica e índice de acidez foram encontrados resultados condizentes com a literatura. Para a munguba algumas alterações para a realização das práticas foram necessárias, devido à alta concentração de ácidos graxos saturados em sua composição, não foi possível concretizar a comparação com o diesel de petróleo para as análises de densidade, destilação atmosférica e índice de cetano. Porém a viscosidade se encontra na faixa determinada pela norma, e para a capacidade calorífica e índice de acidez, foram encontrados resultados condizentes com a literatura. Para o índice de carbono, tanto para o craqueado de tingui quanto para o de munguba os resultados foram acima do resultado especificado para o diesel de petróleo. A norma permite um valor de 0,25% e os bio-óleos apresentaram 0,94% (munguba) e 0,75% (tingui).

Para o biodiesel, em sua produção foi adicionada uma etapa de esterificação para evitar a formação de sabão, devido à alta acidez do óleo. As propriedades físico-químicas estudadas tornam aceitáveis para as especificações da ANP, o que demonstra as promissoras possibilidades econômicas dessas matérias-primas. Para a análise de

densidade, a comparação com as especificações para biodiesel não foi possível devido ao seu estado a temperatura ambiente, porém a viscosidade e capacidade calorífica foram condizentes com o encontrado na literatura. A estabilidade oxidativa do biodiesel de tingui ficou próximo ao determinado para o diesel, diferente do biodiesel de munguba.

Os produtos obtidos a partir do tingui apresentaram resultados melhores, se aproximando mais do diesel de petróleo e do biodiesel estabelecidos pela ANP. Já os produtos derivados se distanciou mais do diesel de petróleo e do biodiesel estabelecidos pela ANP, inviabilizando a sua utilização individual do bio-óleo e biodiesel de munguba, porém pode ser utilizado em blends, como ocorre com o sebo bovino ou ser aproveitado na indústria de higiene e limpeza na produção de sabão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 1. Kanchana, K.; McLellan, B. C.; Unesaki, H. ; *Energy Res. Soc. Sci.* **2016**, *21*, 123.
2. Han, N.; Li, X. ; *Energy Procedia* **2017**, *105*, 119.
3. CGEE; *Biocombustíveis Aeronáuticos: Progressos e Desafios*, 1th ed, CGEE: Brasília, 2010.
4. Tan, C.; Zhi, Q. ; *Energy Procedia* **2016**, *88*, 277.
5. Iha, O. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, 2010.
6. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>, acessada em Fevereiro 2018.
7. Suarez, P.; *Energia para o Mercosul*; edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, Unesco, RECyT, **2005**.
8. Holanda, A. *Biodiesel e Inclusão Social*; Câmara dos deputados, coordenação de publicações: Brasília, 2004.
9. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm, acessada em Setembro 2017.
10. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/113033.htm acessada em Setembro 2017.
11. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm acessada em Setembro 2017.
12. Maher, K. D.; Bressler, D. C. ; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2351.
13. ANP; *Resoluções ANP nº 19 de 2007 e nº 23 de 2012*; 2015.
14. Jorge, N.; Maria, D.; Luzia, M. ; *Acta Amaz.* **2012**, *42*, 149.

15. Peixoto, A. L.; Escudeiro, A. ; *Revista do Jardim Botânico do Rio de Janeiro*, **2002**, 53, 123.
16. Oliveira, L. Z. De; Cesarino, F.; Moro, F. V.; *Revista Brasileira de Biociências*, **2007**, 5, 840.
17. Secretaria Municipal do Verde e do Meio Ambiente da Prefeitura de São Paulo; *Manual Técnico de Arborização urbana*; São Paulo, 2015.
18. Silva, D. B. da; Lemos, B. de S.; *Plantas da área verde da Super Quadra Norte 416 - Brasília*; EMBRAPA: Brasília, 2002.
19. Lago, R. C. A.; Pereira, D. A.; Siqueira, F. A. R.; Szpiz, R. R.; Oliveira, J. P.; *Acta Amaz.* **1987**, 16, 369.
20. Giotto, A. C.; Miranda, F. dos S.; Munhoz, C. B. R.; *Cerne* **2009**, 15, 49.
21. Filho, S. M.; Neto, P. C.; Fraga, A. C.; Cardoso, M. das G.; *I Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos Vegetais e Biodiesel*, Varginha, Brasil, 2004.
22. Salis, S. M.; Assis, M. A.; Mattos, P. P.; Pião, A. C. S. ; *For. Ecol. Manage.* **2006**, 228, 61.
23. Fernandes, F. D. F.; Bessa, P. A. D.; De Paula, E.; Freitas, S. ; *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **2008**, 51, 1147.
24. Gorin, P. A. J.; Teixeira, A. Z. A.; Travassos, L. R.; Labouriau, M. L. S.; Iacomini, M. ; *Carbohydr. Res.* **1996**, 282, 325.
25. <http://www.viveiroipe.com.br/?mudas=tingui>, acessada em Agosto 2017.
26. <http://blog.cria.org.br/2016/05/>, acessada em Outubro 2017.
27. Ramalho, H. F.; Suarez, P.; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, 5, 2.
28. Knothe, G.; Krahl, J. Van; Krahl, J.; Ramos, L. P. *The Biodiesel Handbook*, 1th ed., AOCS Press: Champaign 2005.

29. Indelicato, S.; Bongiorno, D.; Pitonzo, R.; Di Stefano, V.; Calabrese, V.; Indelicato, S.; Avellone, G. ; *J. Chromatogr. A* **2017**, *1515*, 1.
30. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de **2005**.
31. Moretto, E; Fett, R.; *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, 1th ed., Varela: São Paulo, 1998..
32. Vianni, R.; Braz-Filho, R.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 400.
33. Pavia, D. L.; Kriz, G. S.; Gary M. Lampman; Randall G. Engel; *Introduction to Organic Laboratory Techniques: Small scale approach*; 1th ed.; Harcourt Brace: Philadelphia, 1998.
34. Suarez, P.; Meneghetti, S. ; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 667.
35. Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. ; *Rev. Virtual Quim.* **2013**, *5*, 63.
36. Maa, F.; Hanna, M. A. ; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
37. Delesma, C.; Castillo, R.; Sevilla-Camacho, P. Y.; Sebastian, P. J.; Muñiz, J. ; *Fuel* **2017**, *202*, 98.
38. Suarez, P.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B. ; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768.
39. Geris, R.; Dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. D. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. ; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1369.
40. Almeida, J. K. P. de; Nunes, G. P.; Teixeira, C. C. de M.; Rodrigues, D. de P.; Mello, J. R.; *XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Belo Horizonte, Brasil, 2011.
41. Canakci, M.; Gerpen, J. Van ; *American Society of Agricultural and Biological Engineers* **2001**, *44*, 1429.

42. Liu, W.; Yin, P.; Liu, X.; Zhang, S.; Qu, R. ; *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 893.
43. Iha, O. K.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2015.
44. Pinho, D. M. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2017.
45. Patel, A.; Brahmkhatri, V.; Singh, N. ; *Renew. Energy* **2013**, *51*, 227.
46. Martins, G. B. C.; Mello, V. M.; Suarez, P.; *Rev. Virtual Química* **2013**, *5*, 16.
47. Lima, D. G.; Soares, V. C. D.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, É. C. V; Rassi, F. C.; Mundim, K. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 987.
48. Xu, Z. X.; Liu, P.; Xu, G. S.; Liu, Q.; He, Z. X.; Wang, Q. ; *Energy* **2017**, *133*, 666.
49. Prado, A. G. S.; Andrade, R. D. A.; Braga, J. W. B.; Suarez, P.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *110*, 865.
50. Singh, S. P.; Singh, D. ; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 200.
51. Asomaning, J.; Mussone, P.; Bressler, D. C. ; *Fuel Process. Technol.* **2014**, *120*, 89.
52. ASTM; *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)*; 2003.
53. AOCS; *AOCS Official Method Cd 3d-63*; 2009.
54. AOCS; *AOCS Official Method Ai 2-75*; **2009**.
55. ASTM; *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*; 2007.
56. ASTM; *Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products*; 2001.
57. ASTM; *Standard Test Method for Ash from Petroleum Products*; 2003.
58. ASTM; *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at*

Atmospheric Pressure; 2007

59. ASTM; *Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation*; 2003.
60. ASTM; *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*; 2000.
61. Mello, V. M.; Oliveira, G. V.; Mandarino, J. M. G.; Carrão-Panizzi, M. C.; Suarez, P.; *Ind. Crops Prod.* **2013**, 43, 56.
62. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. In *Introdução À Espectroscopia*; 4th. ed.; Cengage Learning: Boston, 2010.
63. Colzato, M.; Forato, L. A.; Colnago, L. A.; Assis, O. B. G.; *Análise comparativa dos espectros de ¹H RMN dos óleos comestíveis oxidados - Embrapa* **2008**, 1.
64. Holčapek, M.; Jandera, P.; Fischer, J.; Prokeš, B. ; *J. Chromatogr. A* **1999**, 858, 13.
65. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K.; *Spectrometric identification of organic compounds*; 7th. ed.; Wiley: Danvers, 2005.
66. Quirino, R. L.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Rubim, J. C.; Suarez, P.; *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, 86, 167.
67. De Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P.; Prado, A. G. S.; *Thermochim. Acta* **2006**, 450, 87.
68. Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B. ; *Bioresour. Technol.* **2001**, 80, 53.

61

66

67