



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE BALSAS
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

GUILHERME DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEAGINOSAS DO CERRADO
MARANHENSE**

BALSAS
2021

GUILHERME DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEAGINOSAS DO CERRADO
MARANHENSE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Maranhão Campus Balsas, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr Aderlanio da Silva Cardoso

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Dos Santos, Guilherme.

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEAGINOSAS DO
CERRADO MARANHENSE / Guilherme Dos Santos. - 2021.
56 p.

Orientador(a): Aderlanio da Silva Cardoso.

Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do
Maranhão, Balsas - MA, 2021.

1. Babaçu. 2. Biodiesel. 3. Cerrado Maranhense. 4.
Pequi. I. da Silva Cardoso, Aderlanio. II. Título.

GUILHERME DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE OLEAGINOSAS DO CERRADO
MARANHENSE

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Engenharia Ambiental da Universidade
Federal do Maranhão Campus Balsas,
como requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia
Ambiental.

Aprovado em _____ de _____ de _____.

Banca Examinadora

Professor Dr. Aderlanio da Silva Cardoso
Universidade Federal do Maranhão – UFMA
(Orientador)

Professora Dra. Alana Gandra Lima de Moura.
Universidade Federal do Maranhão – UFMA
(1º examinador)

MSc. Adriano de Ulhoa Torres
Universidade Federal do Maranhão – UFMA
(2º examinador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que sempre me apoiou e sempre esteve ao meu lado por todos esses anos.

Aos meus amigos e colegas, que foram a minha segunda família durante esses anos.

A UFMA por ter sido a minha segunda casa por todos esses anos, minha gratidão e orgulho por essa intuição é imensurável.

A todos os meus professores que foram meus guias durante toda a minha graduação, que moldaram o profissional que sou, carregarei um pedaço de cada um de vocês comigo. Vocês são os melhores professores do mundo.

Mas, em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Aderlano da Silva Cardoso, que foi a pessoa que mais impactou na minha vida acadêmica durante esses dois últimos anos, muito obrigado por ter sido esse professor que sempre acreditou em mim e por ter me ensinado tantas coisas. Meu maior acerto durante todos esses anos foi ter escolhido você como orientador, vou ser eternamente grato a você.

O meu maior agradecimento vai para a minha avó, Dona Albertina Laurindo dos Santos, minha maior fonte de inspiração que foi a pessoa mais importante na minha vida, tudo que eu sou hoje é devido a ela. Te amo muito.

RESUMO

O Cerrado brasileiro apresenta grande potencial para a produção de matérias-primas para a indústria de biodiesel. Além disso, possui grandes extensão territorial e uma alta diversidade de espécies frutíferas, as quais possuem um potencial para serem utilizadas na indústria de biodiesel, visando uma maior diversificação das matérias-primas empregadas no processo de produção. Dentre essas matérias-primas, tem-se o pequi e o babaçu que são espécimes também presentes no Cerrado Maranhense e são ótimas fontes de óleos vegetais que podem ser utilizados para a fabricação de diversos produtos e biocombustíveis. Além disso, a exploração do potencial energético dessa região contribui para o desenvolvimento sustentável, econômico e social, já que inserção dessas oleaginosas no ciclo do biodiesel proporciona a geração de empregos para pequeno produtores, impulsiona a indústria local, reduz a emissão de gases poluentes, dentre outros benefícios que irão garantir um futuro mais sustentável. Como uma forma de auxiliar na produção e difusão de informações sobre o potencial dessas oleaginosas, o presente trabalho tem como finalidade obter ésteres metílicos de ácidos graxos provenientes de óleos de pequi e babaçu adquiridas no comércio local do sul do Maranhão. Para a síntese do biodiesel, realizou-se a reação de transesterificação metílica com catalisador alcalino a 50°C, 60°C e 70°C. O catalisador empregado foi o hidróxido de potássio (KOH) a 1,0 % (m/m), em relação à massa de óleo. A reação de transesterificação foi realizada em excesso de metanol, com relação molar de 6:1 (metanol:óleo). Em seguida, foi quantificado o rendimento de óleo convertido em biodiesel, densidade, índice de acidez, índice de saponificação e foi realizada a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM) para caracterizar a composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Com bases nos dados obtidos, a condição reacional que obteve melhores resultados para ambos os óleos foi a 50°C, alcançando uma taxa de conversão de óleo em ésteres metílicos de 92,97% quando foi utilizado o óleo de babaçu e 89,01% para o óleo de pequi. Porém, todos os biodieseis obtidos apresentaram ótimos desempenho, pois através da análise de variância ANOVA foi possível constatar que eles são estatisticamente semelhantes. Em relação aos outros parâmetros avaliados, todos se encontram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP N°45/2014 e ANVISA N°484/1999 ou estão de acordo a literatura. Tanto o biodiesel de pequi quanto o de babaçu apresentaram alta concentração de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados. Portanto, essas duas oleaginosas presentes no Cerrado Maranhense apresentam características que garantem a obtenção de biodiesel por processos tradicionais e, com isso, essas oleaginosas podem auxiliar no aumento da sustentabilidade da indústria deste biocombustível.

Palavras-chave: Biodiesel. Pequi. Babaçu. Cerrado Maranhense.

ABSTRACT

The Brazilian Cerrado savanna has great potential for the production of raw materials for the biodiesel industry. In addition, it has a large territorial extension and a high diversity of fruit species, which have a potential to be used in the biodiesel industry, aiming at a greater diversification of the raw materials used in the production process. Among these raw materials, there is pequi and babassu, which are specimens also present in the Cerrado Maranhense and are excellent sources of vegetable oils that can be used for the manufacture of various products and biofuels. In addition, the exploitation of the energy potential of this region contributes to sustainable, economic and social development, since the insertion of these oilseeds in the biodiesel cycle provides the generation of jobs for small producers, helps the development of the local industry, reduces the emission of polluting gases, among other benefits that will ensure a more sustainable future. As a way to assist in the production and dissemination of information about the potential of these oilseeds, this study aims to obtain fatty acid methyl esters from pequi and babassu oils purchased in the local market in southern of Maranhão. The objective of this study is to obtain to fatty acid methyl esters from pequi and babassu oils purchased in the local market in southern Maranhão. For the synthesis of biodiesel, the reaction of methyl transesterification with alkaline catalyst was carried out at 50°C, 60°C and 70°C. The transesterification reaction was carried out in excess methanol, with a molar ratio of 6:1 (methanol:oil). Then, the yield of oil converted into biodiesel, density, acidity index, saponification index were quantified and gas chromatography analysis with mass spectrometry (GC-MS) was performed to characterize the composition of fatty acid methyl esters. Based on the data obtained, the reaction condition that obtained the best results for both oils was at 50°C, reaching a conversion rate of oil to methyl esters of 92.97% when babassu oil was used and 89.01 for the oil of pequi. But, all the biodiesels obtained showed excellent performance, because through the analysis of variance ANOVA it was possible to verify that they are statistically similar. In relation to the other parameters evaluated, all are within the standards established by ANP N°45/2014 and ANVISA N°484/1999 or are in agreement with the literature. Both pequi and babassu biodiesel had a high concentration of saturated fatty acid methyl esters. Therefore, these two oilseeds present in the Cerrado Maranhense have characteristics that guarantee the obtainment of biodiesel by traditional processes and then these oilseeds can help to increase the sustainability of the biofuel industry.

Keywords: Biodiesel, Babassu, Pequi, Cerrado savanna Maranhense

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1: Reação de esterificação de ácidos graxos.	15
Figura 2: Mecanismo da reação de transesterificação.	17
Figura 3: Produção de biodiesel no Brasil e as principais matérias-primas utilizadas.....	23
Figura 4: Análise da densidade através de picnômetro para os óleos de pequi (a) e babaçu (b).	31
Figura 5: Processo de transesterificação dos óleos de pequi (a) e babaçu (b).....	33
Figura 6: fase de separação do biodiesel e glicerina proveniente dos óleos de pequi (a) e babaçu (b).	34
Figura 7: Rendimento em biodiesel via transesterificação dos óleos de babaçu e pequi.	35
Figura 8: Densidade do óleo e biodiesel de babaçu.	38
Figura 9: Densidade do óleo e biodiesel de pequi.	39
Figura 10: Índice de acidez do óleo e biodiesel de babaçu.	40
Figura 11: Índice de acidez do óleo e biodiesel de pequi.	41
Figura 12: índice de peróxido dos óleos de babaçu e pequi.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do óleo de pequi.	26
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do óleo de pequi bruto.....	26
Tabela 3: Composição química do óleo de babaçu.....	28
Tabela 4: propriedades físico-químicas do óleo de babaçu.....	29
Tabela 5: Rendimentos em biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de babaçu e de pequi.....	35
Tabela 6: Análise de variância para os biodieseis proveniente do óleo de babaçu.....	37
Tabela 7: Análise de variância para os biodieseis proveniente do óleo de pequi.....	37
Tabela 8: Metil ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de babaçu.	44
Tabela 9: Metil ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de pequi.	45

SUMÁRIO

1	Introdução	10
2	Objetivos	12
	2.1 Objetivo geral	12
	2.2 Objetivo específico	12
3	Fundamentação teórica.....	13
	3.1 Biodiesel.....	13
	3.1.1 Processos produtivos	14
	3.1.2 Catálise.....	18
	3.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	22
	3.1.4 Oleaginosas extrativistas como alternativa para a cadeia produtiva do biodiesel	24
4	materiais e métodos	30
	4.1 Análise dos óleos de babaçu e de pequi.....	30
	4.1.1 Índice de saponificação dos óleos	30
	4.1.2 Densidade específica	31
	4.1.3 Índice de acidez.....	32
	4.3 Purificação e análise das amostras de ésteres	33
5	Resultados e discussões	35
	5.1 Rendimento em biodiesel.....	35
	5.2 Análise estatística ANOVA.....	36
	5.3 Densidade	37
	5.4 Índice de acidez (IA)	40
	5.5 Índice de saponificação (IS).....	42
	5.6 Análise cromatográfica do biodiesel.....	43
6	Conclusão	46
	Referências	47

1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de combustíveis derivados do petróleo aumentou exponencialmente em consequência do crescimento populacional e da industrialização, desencadeando a alta dos preços do petróleo e redução das reservas de combustíveis fósseis existentes. Além disso, o alto consumo dessa fonte não renovável de combustível vem contribuindo com emissões de gases de efeito estufa, o que pode auxiliar na intensificação do aquecimento global e da poluição atmosférica. Todos esses fatores fazem com que a sociedade busque por novas fontes de energia alternativas, dentre elas destaca-se o biodiesel, o qual mostra-se como uma ótima alternativa quando comparada ao diesel de petróleo (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012; ABBASZADEH *et al.*, 2012).

As propriedades do biodiesel são semelhantes às do diesel de petróleo, o que garante com que ele possa ser empregado como substituto total ou parcial do óleo diesel utilizado em motores de combustão interna. Além disso, o biodiesel se destaca por ser biodegradável, não tóxico, é produzido a partir de recursos renováveis e caracterizado pela baixa emissão de poluentes (MA *et al.*, 1999; KHAN, 2002; ASHRAFUL, 2014), tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dióxidos de enxofre e fuligens. O Biodiesel é considerado ecologicamente correto, uma vez que o dióxido de carbono produzido na combustão é compensado no ciclo do carbono, ou seja, o CO₂ emitido durante a sua queima pode ser neutralizado através da absorção via processo fotossintético realizado pelas plantações das oleaginosas (SHAAFI e VELRAJ, 2015).

Diferentes tipos de oleaginosas podem ser utilizadas no processo de produção do biodiesel, a escolha do tipo de matéria-prima vai variar de acordo com as condições climáticas e geográficas de cada país. Como exemplo, na Europa é utilizado o óleo de girassol, na Ásia é empregado o óleo de palma e no Estados Unidos e Brasil é utilizado predominantemente o óleo de soja. Entretanto, o uso dessas oleaginosas na produção de biodiesel pode gerar alguns impasses devido à competição com a indústria alimentícia. Logo, é necessário o desenvolvimento de pesquisas voltadas para a produção de biodiesel, que visem a busca por fontes alternativas de óleo para a indústria de biodiesel, garantindo uma maior

diversificação das matérias-primas de acordo com o potencial produtivo de cada região (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012; CREMONEZ *et al.*, 2015).

Considerando a necessidade da busca de novas fontes de óleo para a produção do biodiesel, esse trabalho tem como objetivo estudar o potencial de duas oleaginosas presentes no cerrado do sul maranhense, o óleo de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e do babaçu (*Orbignya phalerata* (Mart.)), como matérias-primas alternativas para a obtenção de biodiesel. A escolha dessas oleaginosas está relacionada ao fato de possuírem grande potencial de produção industrial, por ser bastante abundante na região e por contribuírem de forma significativa nos aspectos econômico, ambiental e social, garantido o desenvolvimento econômico nas áreas rurais. Outrossim, o incentivo à pesquisa e investimento dessas oleaginosas vem contribuir para aumentar a diversificação dos tipos de oleaginosas disponíveis, auxiliando também no processo de conservação de espécimes típicas do Cerrado Maranhense.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter biodiesel a partir das oleaginosas pequis (*Caryocar brasiliense*) e babaçu (*Orbignya phalerata (Mart.)*) presentes em área do cerrado maranhense.

2.2 Objetivo específico

- I. Caracterizar os óleos de pequi e de babaçu que serão utilizados nas reações de transesterificação;
- II. Obter biodiesel a partir dos óleos de pequi e de babaçu utilizando catálise homogênea;
- III. Caracterizar os ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos;
- IV. Propor uma alternativa econômica e ambientalmente sustentável para a promoção da bioeconomia no município de Balsas-MA, com o aproveitamento dos produtos da biodiversidade local.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível que vem sendo utilizado como substituto do diesel de petróleo. É um combustível renovável com coloração amarelada, derivado de óleos vegetais, gordura animal, óleo de algas ou óleos residuais, sendo geralmente produzido por meio da reação de transesterificação na presença de um álcool e catalisador. Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, apresentando características físico-químicas similares ao do diesel de petróleo (GUO *et al.*, 2015). Esta composição química e suas propriedades químicas e físicas variam de acordo com a matéria-prima utilizada. No Brasil, as oleaginosas mais utilizadas são a soja, a mamona, a palma, o girassol, o babaçu, o milho, dentre outros. E mundialmente já foram identificados mais de 350 espécimes de plantas com potencialidade de produção de biodiesel (ATABANI, 2012).

Segundo o *United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Services* (USDA, 2019) o Brasil, juntamente com os Estados Unidos e Indonésia, se encontra entre os três maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Desde a implementação em 2005 do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel até o ano de 2019, o setor Brasileiro foi responsável por produzir mais de 40,6 bilhões de litros de biodiesel, com um total de 51 usinas produtoras de biodiesel as quais estão concentradas principalmente nas regiões Centro-Oeste e no Sul do país (ANP, 2020).

No Brasil, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) em 2019 era de aproximadamente de 9,2 milhões de m³. Porém, a produção nacional foi de 5,9 milhões de m³, o que equivale a 64,1% da capacidade total. Quando comparado com 2018, a produção de biodiesel foi de 10,3% maior, a região Centro-Oeste se manteve como a maior produtora de biodiesel, com 2,4 milhões de m³ de biodiesel, representando 41,4% da produção nacional. E o estado com maior percentual de produção foi o Rio Grande do Sul, que foi responsável por produzir cerca de 1,6 milhões de m³ de biodiesel (ANP, 2020). Já em relação ao percentual de adição obrigatória do biodiesel à mistura com o diesel fóssil no ano de 2020 passou de 12%

para 13%, em março de 2021, e está previsto que esse percentual aumente até 2023 para 15% (CPNE, 2018).

A alta produção e consumo de biodiesel estão relacionados às diversas vantagens que ele apresenta, quando comparado com os derivados de petróleo, tais como ser produzido a partir de recursos nacionais renováveis, possibilidade de redução da dependência de petróleo e emissões de CO₂, apresenta alto ponto de fulgor, além de ter excelente lubricidade e ser biodegradável. Todos esses aspectos fazem com que o biodiesel seja uma ótima alternativa ao diesel de petróleo. Como desvantagem, a utilização de biodiesel em motor de combustão interna pode aumentar as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), os quais podem contribuir para o processo de poluição do ar, aquecimento global e formação de *smog* fotoquímico (KNOTHE *et al.*, 2015).

3.1.1 Processos produtivos

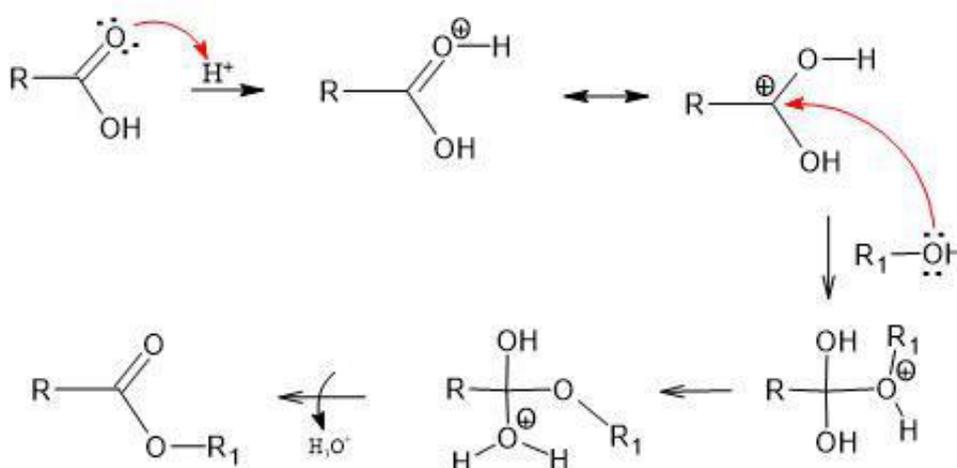
Existem vários métodos que podem ser aplicados no processo de produção do biodiesel, como microemulsões, pirólise, transesterificação e esterificação. O biodiesel formado a partir dos métodos de microemulsão e pirólise apresentam baixos níveis de cetano, o que contribui para a geração de combustões incompletas e mais poluentes. Já a esterificação, este processo é aplicado quando a matéria-prima a ser utilizada na produção de biodiesel apresenta altos níveis de acidez. Devido à sua simplicidade e proporcionar altos rendimentos em biodiesel, o método mais empregado na produção de biodiesel é a transesterificação, a qual proporciona uma forma mais eficaz e rápida de obtenção de biodiesel, quando comparada com outros métodos (BORGES e DIAZ, 2012; RAMOS *et al.*, 2011).

3.1.1.1 Reação de esterificação

A reação de esterificação é um processo em que ácidos graxos livres reagem com álcool dando origem a ésteres e água. A esterificação é aplicada na obtenção de biodiesel quando a acidez do óleo utilizado é superior a 3 mg KOH/g (MARTINELLI, 2008). O processo de obtenção de biodiesel via reação de esterificação de ácidos graxos é de suma importância para a produção de biodiesel quando óleos com alto índice de acidez são utilizados.

A Figura 1 indica o processo de esterificação de ácidos graxos, onde R e R₁ caracterizam as cadeias carbônicas hidrofóbicas do álcool e do ácido graxo, respectivamente. A equação demonstra que a protonação do grupo carbonila do ácido leva à formação de um carbocátion, com subsequente ataque nucleofílico do álcool R-OH, criando um intermediário tetraédrico que, conseqüentemente, acaba eliminando água e levando à formação do éster e à restauração do catalisador H⁺ (RAMOS *et al.*, 2011; SMITH *et al.*, 2007).

Figura 1: Reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: RAMOS *et al.*, 2011.

A esterificação de ácidos graxos apresenta maior velocidade de reação quando comparada com a transesterificação de triglicerídeos (WARABI *et al.*, 2004). Por ocorrer em uma única fase a esterificação de ácidos graxos sai em vantagem em relação a transesterificação de triglicerídeos que consiste em três fases reacionais, constituindo os diglicerídeos e monoglicerídeos na etapa intermediária, e o glicerol que é formado como subproduto na fase final. Outro fator contribui para o aumento da velocidade reacional da esterificação é solubilidade dos ácidos graxos em álcoois de cadeia curta (ARANDA *et al.*, 2008).

O alto teor de ácidos graxos livres presentes em alguns tipos de óleos podem influenciar qualitativa e quantitativamente no processo de produção de biodiesel. Geralmente, a esterificação é aplicada previamente, visando diminuir a concentração de ácidos graxos livres para fornecer condições adequadas para a

produção de biodiesel através da transesterificação (ENCINAR *et al.*, 2011; MELERO *et al.*, 2010).

Viera *et al.* (2018) realizaram a esterificação dos óleos de pequi e babaçu através da catálise homogênea ácida, afim de adequá-los para produção de biodiesel através da transesterificação. No processo de esterificação foi aplicado uma razão molar de óleo-metanol na proporção 1:6 (um para seis), a concentração do catalizador foi de 2% da massa do óleo, com um tempo reacional de 3 horas à 70°C. Os de ácidos graxos livres (AGL) sofreram uma significativa redução quando comparados com os valores anteriores a esterificação, os valores de AGL do óleo de pequi e babaçu tiveram uma redução de aproximadamente de 71,4% e 34,2%, respectivamente.

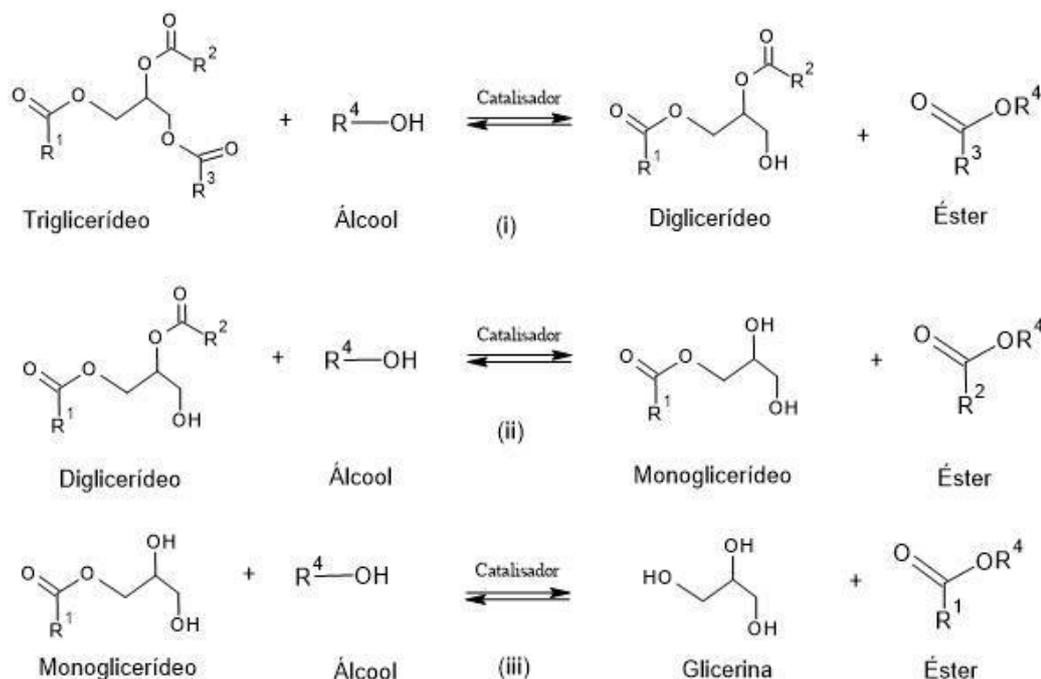
3.1.1.2 Reação de transesterificação

Os triglicerídeos também são utilizados como insumos para produção de biodiesel, visto que são facilmente convertidos em ésteres alquílicos simples através do processo de transesterificação química (KNOTHE *et al.*, 2010). Esse processo de transformação de triglicerídeos em ésteres alquílicos é necessário porque os óleos vegetais possuem propriedades que podem dificultar o seu uso nos motores de combustão interna, dentre elas: alta viscosidade, baixa volatilidade, baixos níveis de oxidação, entre outras. A viscosidade é uma característica muito importante para os combustíveis, tendo em vista que a mesma pode influenciar na sua capacidade de ser otimizado e injetado nos motores, por esses motivos o processo de transesterificação se faz necessário para a produção de combustíveis a base de óleos (VUJICIC *et al.*, 2010).

Esse processo tem sido amplamente utilizado visando a obtenção de um combustível de menor viscosidade que a dos triglicerídeos. Entretanto, o processo de transesterificação pode ser afetado pelas condições reacionais como o tipo de álcool, razão molar de álcool para óleo, tipo e quantidade de catalisadores, tempo de reação, temperatura e nível de pureza dos reagentes. Na transesterificação todas as suas etapas são reversíveis, o que faz com que o processo seja feito em excesso de álcool para garantir um direcionamento da reação para a direita da equação estequiométrica e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de ésteres alquílicos (MEHER *et al.*, 2006; SUAREZ *et al.*, 2007).

A Figura 2 mostra o processo das três reações consecutivas e reversíveis, em (i) tem-se a formação de diglicerídeos e éster através da reação do álcool com o triglicerídeo. Logo em seguida, ocorre a formação de monoglicerídeos e éster (ii) como produtos intermediários e, por fim, a formação dos produtos éster e glicerina (iii), onde R^1 , R^2 e R^3 são as cadeias do ácido graxo, e R^4 é o grupo alquil do álcool (ALVES, 2012).

Figura 2: Mecanismo da reação de transesterificação.



Fonte: ALVES, 2012.

Resumidamente, a transesterificação, ou alcoólise, é uma reação química entre um óleo ou gordura com álcool na presença de catalisador, resultando em uma mistura de ésteres e glicerol. Passando por três etapas consecutivas de conversões químicas, inicialmente os triglicerídeos são transformados em diglicerídeos, em seguida, os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos, que por fim são transformados em glicerol e éster alquílico (SHARMA *et al.*, 2008). O balanço estequiométrico exige 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool, ou seja, em cada fase, um éster é produzido e, portanto, três moléculas de éster são constituídas a partir de uma molécula de triglicerídeo (SHARMA *et al.*, 2008; SUAREZ *et al.*, 2007).

Lima *et al.* (2007) realizaram estudos voltados para obtenção de biodiesel utilizando o óleo de Babaçu como matéria-prima através do processo de transesterificação, foi utilizado o metanol e etanol com álcool e o hidróxido de sódio

(NaOH) como catalisador, o rendimento da reação em 30 minutos em temperatura ambiente foi de 71,8% quando se usou o metanol e 62,2% para o etanol, já em relação a perda de produtos houve uma redução de 15,6% (metanol) e 22,3% (etanol), a alcalinidade livre ficou 0,01% para os dois álcoois, outros parâmetros também foram avaliados e através deles foi constatado que os biodieseis metílicos e etílicos proveniente do óleo de babaçu apresentam bons resultados, e suas propriedades físico-químicas estão de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP.

Borges et al. (2012) desenvolveu pesquisas com o intuito de produzir ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de pequi via transesterificação, utilizando o hidróxido de potássio (KOH) com catalisador. As reações ocorreram à temperatura ambiente com agitação constante por 40 minutos. Com bases nos dados obtidos, foi possível concluir a eficácia da produção de biodiesel utilizando o óleo de pequi, pois a maioria das características dos biodieseis obtidos atendiam os requisitos da ANP.

3.1.2 Catálise

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) as reações químicas são influenciadas principalmente pelo tempo e pela quantidade de energia que é exigida para os reagentes formem produtos. Um catalisador é um composto que possui a capacidade de acelerar a velocidade e reduzir a energia necessária para que a reação ocorra. Uma das principais propriedades de um catalisador é que ele não é consumido durante o processo químico e o mesmo pode ser reutilizado em futuras reações.

Os catalisadores não alteram as condições reacionais, sendo assim, apresentando altos níveis de estabilidade mecânica e térmica. Além disso, é necessário que os mesmos apresentem alta atividade, que é a relação entre quantidade de produto produzido e volume de catalisador gasto e, também é esperado alta seletividade, que é a redução de reações geradoras de produtos indesejáveis (BEVILAQUA *et al.*, 2011). É importante ressaltar que todos os catalisadores ao longo da sua vida passam por alterações da sua atividade catalítica, um fenômeno conhecido como desativação (FOGLER, 1992).

Catalise é dividida em dois tipos, homogênea e heterogênea. Se o catalisador e os reagentes se encontram em uma mesma fase, ela é uma reação catalítica

homogênea. Por outro lado, se catalisador e reagente apresentam fases diferentes o processo é conhecido como catálise heterogênea, sendo que esses catalisadores podem ser de natureza ácida ou básica (CHOUHAN e SARMA, 2011; COSTA, 2011). Vários fatores podem influenciar na escolha do grupo de catalisador a ser utilizado, isso vai depender do tipo de matéria-prima, condições de operação, atividade catalisadora necessária, custo-benefício e disponibilidade no mercado (ENDALEW *et al.*, 2011; HELWANI *et al.*, 2009).

3.1.2.1 Catálise homogênea

Na catálise homogênea os reagentes e catalisador possuem a mesma fase, fazendo com que haja a interação entre esses compostos, apresentando maior eficácia de rendimento e redução no tempo de reação. Além disso, possibilita que as transformações químicas sejam realizadas de maneira controlada e em condições mais moderadas de temperatura e pressão (DUPONT, 2000). Em relação ao processo de produção de biodiesel, a transesterificação realizada por catálise homogênea é a mais utilizada, levando em consideração que as reações ocorrem em condições mais brandas de temperatura, apresentam alto nível de rendimento e ocorrem em tempo reacional menor. Porém, a produção de biodiesel via catálise homogênea tem algumas dificuldades, pois exige etapas adicionais de purificação do biodiesel devido ao fato dos catalisadores ficarem solubilizados no meio reacional (MEHER *et al.*, 2006).

O uso de catalisadores homogêneos na produção de biodiesel, embora garantindo altos níveis de eficácia, pode gerar sérios problemas de contaminação fazendo com que seja de suma importância a implementação de etapas de separação e purificação do produto, contribuindo com aumento dos custos de produção (LOTERO *et al.*, 2005). Outra desvantagem do uso de catálise homogênea está no fato de que óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres apresentam maior tendência em formar sabão na transesterificação por catálise homogênea básica (MEHER *et al.*, 2006). Com isso, os catalisadores alcalinos são mais indicados para óleos com baixo teor de ácidos graxos, para evitar o consumo de catalisador em reação de saponificação e facilitar os processos de separação e purificação do biodiesel (LOTERO *et al.*, 2005; VICENTE, 2004).

Os catalisadores alcalinos mais utilizados são o hidróxido de potássio (KOH), metóxido de potássio (KOCH₃), hidróxido de sódio (NaOH). Esses catalisadores são os mais aplicados no processo de produção de biodiesel por apresentarem diversas vantagens, como catalisarem as reações a baixas temperaturas e sob pressão atmosférica, além de apresentarem altos rendimentos em menor tempo e são economicamente viáveis (LAM *et al.*, 2010; NARASIMHARAO *et al.*, 2007; ATADASHI *et al.*, 2013). A catálise básica homogênea é rápida e precisa de menos metanol, a razão molar de álcool / óleo varia entre 5–15: 1 e a reação ocorre a temperaturas que variam entre 60 à 75°C. Além de apresentarem altos níveis de rendimento, cerca de mais de 90% é geralmente alcançada dentro de 2–6 h dependendo do catalisador (LEE *et al.*, 2009).

Oliveira *et al.* (2006) realizou a transesterificação homogênea do óleo de babaçu para a produção de biodiesel através da rota metílica utilizando o KOH como catalisador, a reação foi mantida sob uma agitação de 5000 rpm por 2 h a temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), o rendimento obtido foi cerca de 91%. Silva *et al.* (2014) estudou o óleo de pequi para a produção de biodiesel metílico e etílico através da transesterificação homogênea alcalina, foram utilizados 100 g de óleo aplicando uma razão molar de álcool/óleo 6:1 e concentração de catalisador (KOH) de 1% m/m, a reação foi mantida sob agitação constante por 40 minutos à 40° C, a taxa de rendimento obtida foi de cerca de 74% quando se utilizou o metanol e 57% para o etanol.

Já a catálise homogênea ácida, esta é mais utilizada quando se tem o objetivo de reduzir o teor ácidos graxos das matérias-primas, ela pode ser aplicada na transesterificação ou antes da mesma através da esterificação ácida (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Porém, os catalisadores homogêneos ácidos são sensíveis a presença de água, além de apresentarem baixa velocidade reacional, exigem elevadas temperaturas e altas razões molares entre álcool/óleo para garantir que a reação ocorra, outra desvantagem desse tipo de catalisador é que eles geralmente são corrosivos podendo contribuir para o desgaste de equipamentos e ferramentas (HELWANI *et al.*, 2009). Os principais catalisadores ácidos utilizados no processo de produção de biodiesel são os ácidos, ácido sulfúrico, clorídrico, sulfônico e fosfórico (CANAKCI e VAN GERPEN, 1999).

Dos Santos *et al.* (2020) utilizou os óleos de pequi e macaúba para a produção de biodiesel através da transesterificação homogênea ácida, para isso foram utilizados o etanol como álcool e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalizador, a razão molar utilizada foi 1:30, o sistema reacional foi mantido sob agitação constante por $80^\circ C$, os tempos reacionais utilizados foram 4, 8, 12 e 24 horas. Para o biodiesel aplicando o óleo de pequi o rendimento foi aumentando à medida que o tempo reacional aumentava, o tempo reacional de 4 horas obteve um rendimento de 50%, já para o tempo reacional de 24 horas o rendimento foi 95%.

3.1.2.2 Catálise Heterogênea

Quando o catalisador se encontra em uma fase distinta do meio reacional é denominado como catalisador heterogêneo. A utilização deste tipo de catalisador em processo reacional também pode ser chamada de catálise de contato, visto que as reações ocorrem na superfície do catalisador (FOGLER, 1992). Muitas indústrias utilizam catalisadores devido maior facilidade no processo de separação da mistura reacional, outros pontos atrativos desses catalisadores são a purificação e reutilização dos mesmos. Assim, o uso de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel tem o intuito de resolver os problemas que são gerados pelo uso da catálise homogênea (ZABETI *et al.*, 2009; TAKASE, 2014).

O maior problema da catálise heterogênea é que a sua taxa de reação é muito lenta quando comparada com a catálise homogênea. Devido a isso, a catálise heterogênea tem as condições de reação intensificadas visando reduzir o tempo reacional, por esse motivo, as temperaturas ocorrem entre 100 e $250^\circ C$, a quantidade de catalisador pode variar de 3 à 10% m/m e a razão molar álcool/ óleo tendem a ser aplicadas entre 10: 1 e 25:1 (LEE *et al.*, 2009). Muitos catalisadores heterogêneos podem ser aplicados para o processo de produção de biodiesel como os carbonatos e hidrôcarbonatos de metais alcalinos, óxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalinos, resinas aniônicas e zeólito de base (RUHUL *et al.*, 2015).

A catálise heterogênea pode ser por via ácida ou básica. A catálise heterogênea ácida apresentam fácil separação e reutilização do catalisador e, é ambientalmente correta. Porém, catalisadores heterogêneos são corrosivos, possuem elevados custos para a preparação e necessitam de condições de reação

mais severas. Geralmente esse tipo de catalisador é aplicado para as reações de esterificação e transesterificação quando são utilizados matérias-primas de baixa qualidade. Já a catálise heterogênea alcalina é mais recomendada devido a sua facilidade de purificação e reutilização do catalisador, além de simplificarem o processo de produção do biodiesel e gerar menos efluentes minimizando os impactos ambientais. Apesar dessas vantagens esses tipos de catalisadores podem apresentar lixiviação dos sítios ativos e sua síntese exige elevados custos (ZHANG *et al.*, 2010; ARANSIOLA *et al.*, 2014; DE LIMA *et al.*, 2016)

Tavares *et al.* (2010) preparou catalisadores heterogêneos cerâmicos através da aplicação do revestimento superficial, em escala nanométrica, de BaO, CaO e MgO em alumina comercial, com finalidade de melhorar a atividade catalítica no processo de transesterificação de triglicerídeos. No estudo o óleo de babaçu foi submetido a transesterificação por via metílica com o uso dos catalisadores de alumina modificada com BaO, CaO e MgO em diferentes tempos reacionais. Todos os catalisadores apresentaram rendimentos acima de 90%, evidenciando que esses catalisadores heterogêneos são eficientes para a produção de biodiesel de óleo de babaçu.

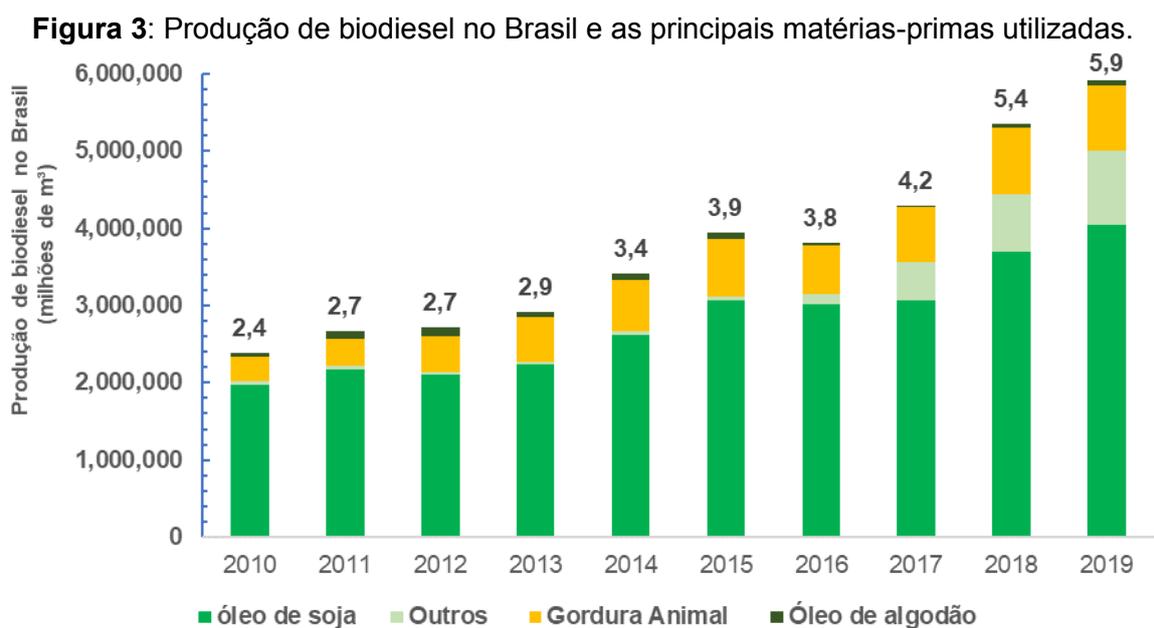
Caland *et al.* (2009) produziu biodiesel através transesterificação do óleo de babaçu pela rota metílica aplicando 2,5% m/m de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisadores heterogêneos, esses catalisadores foram calcinados nas temperaturas de 400°C e 650°C, a razão molar de álcool/óleo foi de 6:1, a reação foi mantida sob agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente. O biodiesel preparado com catalisados calcinados à 650° tiveram que passar pelo processo de transesterificação duas vezes para se obter rendimentos satisfatórios. Todos os catalisadores estudados obtiveram resultados satisfatórios, porém o que mais se destacou foi o $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado à 400° C que alcançou um rendimento de 98,2%.

3.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel

Diversos tipos de matérias-primas podem ser utilizados para a produção de biodiesel, sejam elas de origem vegetal, algas, óleo microbiano ou de gorduras animais (MARADAVI *et al.*, 2015). As propriedades do biodiesel tendem a variar

dependo da composição dos ácidos graxos presentes na matéria-prima. Entretanto, esse combustível deve possuir propriedades próximas a do diesel de petróleo para evitar que haja a necessidade de fazer alterações nos motores a diesel (GUI *et al.*, 2008). Logo, por possuir grande importância para as propriedades do biodiesel, uma das etapas mais importantes para a obtenção do biodiesel é a seleção da matéria-prima, pois é a partir dela que vários fatores são determinados e obtidos, tais como a pureza do biodiesel, custo do processo, composição e rendimento do biodiesel (DEMIRBAS, 2009).

A escolha de qual tipo de matéria-prima a ser empregada para a produção de biodiesel vai variar dependendo da região. Antes de selecionar o tipo de fonte a ser utilizada, primeiramente, deve ser levado em consideração a disponibilidade e os fatores econômicos daquele país ou região. Como por exemplo no Canadá o óleo de canola é bastante utilizado no processo de produção do biodiesel, os óleos de coco e palma são utilizados como matérias-primas na Indonésia e na Malásia, já na Itália, Alemanha, Finlândia e Reino Unido é utilizado o óleo de colza e nos Estados Unidos e no Brasil é empregado o óleo de soja como material para a produção de biodiesel (SINGH, 2020). A Figura 3 representa o processo de evolução da produção do biodiesel no Brasil e a porcentagem das matérias-primas utilizadas entre os anos de 2010 e 2019.



Fonte: ANP (2020).

O Brasil, por possuir uma grande extensão territorial, detém uma enorme variedade de matérias-primas que podem ser empregadas na produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além de fontes de origem animal como o sebo bovino, gorduras de aves e suínos. Óleos e gorduras residuais também vem sendo utilizados como uma ótima alternativa para a produção de biodiesel, tais como óleos de vísceras de peixes e óleos de frituras (RAMOS *et al.*, 2017).

Apesar da grande variedade de matérias-primas que podem ser aplicadas para a produção de biocombustíveis. No Brasil, a soja é principal fonte de matéria-prima utilizada na indústria de biodiesel. Em 2019, a soja foi responsável por 68,3% da produção total de biodiesel, o que representa um aumento de 9% em relação ao ano de 2018. Em seguida, representando a segunda maior quantidade de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel incluem os óleos de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, canola, milho e óleo residual, correspondem um total de 16,5% no ano de 2019, houve um aumento de 31,5% quando comparado com o ano anterior. E por último se tem a gordura animal (14,1% do total) e óleo de algodão (1,1%) (ANP, 2020).

A predominância do óleo de soja para a produção de biodiesel vai de encontro em relação as metas estabelecidas pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Já que o programa tem como principais objetivos a promoção da produção de biodiesel e diversificação das fontes de matéria-prima, garantindo a inclusão social e desenvolvimento regional por meio da geração de emprego e renda para os pequenos agricultores rurais. Porém, apesar do grande potencial de diversificação das matérias-primas, a soja é a principal fonte de insumos que alimenta a cadeia de abastecimento do biodiesel no Brasil. Esse fato deixa evidente a necessidade da exploração do potencial energético das oleaginosas nativas de cada região (DA SILVA CESAR *et al.*, 2019).

3.1.4 Oleaginosas extrativistas como alternativa para a cadeia produtiva do biodiesel

O ciclo de produção do biodiesel no Brasil depende do óleo de soja e gordura animal, segundo o Boletim Mensal de Biodiesel da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012). Rathmann *et al.* (2012) afirmam que a

produção sustentável do biodiesel só é possível caso haja uma maior diversificação das matérias-primas. Então, é necessário a adoção de políticas públicas e econômicas mais efetivas que garantam a existência de investimentos no ciclo de produção do biodiesel com o uso de ésteres oriundos de diferentes origens. Isso possibilitaria que inúmeras regiões possam se desenvolver tanto socialmente como economicamente, evitando o risco de competição por matéria-prima entre o setor de biocombustíveis e ramo alimentício (PADULA *et al.*, 2012).

3.1.4.1 Pequi como fonte de óleo para a produção de biodiesel

O pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) é um fruto típico do Cerrado brasileiro e também pode ser encontrado em trechos de transição e enclaves da Floresta Amazônica, Mata atlântica e Caatinga (BORGES *et al.*, 2012). O pequi pode crescer na maior parte das regiões do Brasil, isso inclui os estados do Pará, Mato Grosso, Goiás, Distrito Federal, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Piauí, Ceará e Maranhão (CORRÊA *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2007). Pertencendo à família das *Caryocaraceae* e ao gênero *Caryocar*, o fruto pode possuir 1 e 4 caroços, um exocarpo esverdeado e não comestível, apresenta uma polpa amarelada rica em óleo, possuindo uma fina camada de espinhos, na sua em parte mais interna existe uma amêndoa de coloração branca também rica em óleo (FERREIRA, 2019).

Cerca de 5 a 43 exemplares de pequizeiro podem ser cultivados por hectares (BORGES *et al.*, 2012). A produção de óleo de pequi girou em torno de 1.200 toneladas em 2016, principalmente na região norte do Brasil (IBGE, 2016). Nas regiões onde são encontrados, o comércio do fruto e do óleo de pequi fomenta a renda de pequenos agricultores (DA SILVA QUIRINO *et al.*, 2009). O pequizeiro pode ser empregado para diversos fins como no processo de reabilitação e reflorestamento de áreas degradadas, ser utilizado para produção de madeira e o fruto apresenta diversas características de interesse medicinal.

A polpa do pequi é muito utilizada na alimentação. Porém, o carroço e a casca são descartados. Apesar do seu carroço apresentar altos índices de teores de ácidos graxos, contendo cerca de 60% de teor de óleo, os mesmos podem ser utilizados para a fabricação de óleo vegetal. O óleo de pequi se mostra uma ótima fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel, devidos a sua composição

química (BORGES *et al.*, 2012). A Tabela 1 apresenta os principais ácidos graxos livres presentes no óleo de pequi.

Tabela 1: Composição química do óleo de pequi.

Ácidos graxos livres	Composição (%)
Ácido oléico (18:1)	49,7 - 53,9
Ácido palmítico (16:0)	37,5 - 40,2
Ácido esteárico (18:0)	2,3 - 3,0
Ácido palmitoléico (16:1)	0,8 - 1,4
Ácido linoléico (18: 2)	1,5 - 7,0
Ácido linolênico (18:3)	0,1 - 0,7

Fonte: Facioli e Gonçalves, 1998; Antunes *et al.*, 2006.

A composição de ácidos graxos constituintes do óleo de pequi pode variar de acordo com a espécie, localização geográfica, fatores climáticos e entre outros elementos. O óleo de pequi apresenta diversas substâncias com potencial antioxidante, como os carotenoides. A presença dessas substâncias confere maior estabilidade química, além de reduzir o processo de oxidação, que é bem comum em óleos vegetais. Além disso, o óleo de pequi é rico em ácidos graxos saturados advindas de adaptações evolutivas sofridas pela planta para obter maiores reservas de energia, devido as elevadas temperaturas dos ambientes onde são encontrados. Essa característica garante ao óleo de pequi maior estabilidade térmica (FERREIRA *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2020; ANTUNES *et al.*, 2006; GARCIA *et al.*, 2007).

Portando, devido aos seus ácidos graxos saturados, o óleo de pequi se mostra uma ótima fonte de matérias-primas para a produção de biodiesel. Já que o óleo proveniente dessa oleaginosa apresenta características físico-químicas semelhantes à de outros óleos já utilizados para a produção de biodiesel (FERREIRA *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2020). A Tabela 2 apresenta os principais parâmetro físico-químicos do óleo de pequi.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do óleo de pequi bruto.

Características físico-químicas	Limites	Fonte
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	2,2 - 3.24	Silva <i>et al.</i> , 2014; Ferreira <i>et al.</i> , (2019)
Índice de iodo (g I ₂ 100 g ⁻¹)	55,05 - 71.97	Guedes <i>et al.</i> , 2017; Ferreira <i>et al.</i> , (2019)

Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	197,49 - 205.42	Guedes <i>et al.</i> , 2017, Ribeiro <i>et al.</i> , (2012)
Índice de peróxido (meq/kg)	0,60 ± 0.11	Guedes <i>et al.</i> , (2017)
Densidade à 20°C (kg/m ³)	905,5 ± 0.7	Silva <i>et al.</i> , (2014)

Ferreira *et al.* (2019) desenvolveu estudos que englobam a produção de biodiesel e biolubrificante a partir do óleo de pequi. Para a síntese do biodiesel, o óleo de pequi foi submetido a reação de transesterificação via catalise básica, no experimento foram utilizados 1% m/m de hidróxido de potássio (KOH) e 30% m/m de metanol (CH₃OH), ambos em relação à massa inicial de óleo de pequi empregada, todo sistema reacional foi mantido sobre constante agitação à temperatura ambiente por 90 minutos. O experimento foi realizado em triplicata, obtendo uma média de rendimento de 87,7 ± 0,8% m/m, apresentando um perfil de ácidos graxos em sua grande parte como instaurados, sendo o ácido linoleico com a maior proporção na composição.

Cardoso *et al.* (2019) realizou experimentos para otimização do processo de produção de biodiesel e reutilização de catalisador. O óleo de pequi foi transesterificado através da catalise heterogênea ácida, utilizando as cascas da fruta carbonizada para a preparação do catalisador. O catalisador foi preparado por impregnação úmida das cascas calcinadas. Para isso, 5 g foram misturados com 10 ml de ácido sulfúrico aquecidos à 150° C por 3h. Já em relação a síntese do biodiesel várias condições de reação foram testadas. Porém, os melhores resultados foram obtidos utilizando uma razão molar de óleo e metanol 1: 21, aplicando 2,5% m/m de catalisador à 60° C sob agitação de 600 rpm por 100 minutos. Em relação a reutilização de catalisador, após 10 ciclos de reutilização a eficiência do catalisador diminuiu em 34,9%. Portanto, o estudo confirma a viabilidade da utilização óleo de pequi para a produção de biodiesel, já que os resultados obtidos se encontram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

3.1.4.2 Babaçu como fonte de óleo para a produção de biodiesel

A enorme biodiversidade do Brasil contribui para o cultivo de diversas espécies oleaginosas (MAMBRIN e BARRERA ARELLANO, 1997; LIMA *et al.*,

2001). O babaçu (*Orbinya martiana*) é uma espécie nativa e uma das palmeiras mais relevantes do Brasil, devido ao seu óleo que é extraído da fruta e sendo seu principal produto comercial (CALAND *et al.*, 2009). A produção do babaçu engloba 11 Estados, 279 municípios, e a sua maior área de ocorrência e região produtora é o Nordeste, podendo ser encontrada também no Norte, Centro e Oeste do Brasil. Ocupando cerca de 196 mil km² do território brasileiro, porém, exemplares do babaçu também podem ser encontradas no México e na Bolívia (FERREIRA, 2011; SILVA *et al.*, 2014).

Segundo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2004), no Brasil o Maranhão é o maior produtor de noz de babaçu. No ano de 2005, o estado do Maranhão foi responsável pela produção de quase 80% do total de babaçu produzido no país, isso equivale a 120 mil toneladas. No ano de 2012, o Brasil produziu 97.820 toneladas de amêndoas de babaçu, sendo que 91.840 toneladas foram fornecidas pelo Maranhão. Já no ano de 2018, foram produzidas 50.798 toneladas de amêndoas e o Maranhão se mostrou o maior produtor contribuindo com 47.116 toneladas de amêndoas de coco babaçu (IBGE, 2019).

Em números, o ciclo de produção do babaçu emprega por volta de 4 milhões de pessoas, cobrindo 16,5 milhões de hectares e com capacidade produtiva de 7 milhões de toneladas por ano, com um potencial estimado de 15 milhões de toneladas por ano (CALAND *et al.*, 2009). Diversos produtos e subprodutos podem ser feitos a partir do coco babaçu, os quais contribuem para renda das comunidades extrativistas do fruto. Apesar de todo fruto poder ser aproveitado, a amêndoa do babaçu é a mais conhecida. A castanha do babaçu pode ser utilizada na fabricação de manteigas vegetais, óleos comestíveis, pode ser empregado na indústria de cosméticos e além de poder servir de matéria-prima para produção de lubrificantes e biodiesel (FERREIRA, 2011).

Tabela 3: Composição química do óleo de babaçu.

Ácidos Graxos Livres	Composição (%)
Ácido caprílico (8:0)	2,6 - 7,3
Ácido cáprico (10:0)	1,2 - 7,6
Ácido láurico (12:0)	40 - 55
Ácido mirístico (14:0)	11 - 27

Ácido palmítico (16:0)	5,2 -11
Ácido esteárico (18:0)	1,8 -7,4
Ácido oléico (18:1)	9,0 -20
Ácido linoléico (18:2)	1,4 - 6,6

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária,1999.

O óleo de babaçu apresenta excelentes propriedades para a produção de biodiesel (Tabela 3), pois 81% da sua composição é de ácidos graxos saturados, composto principalmente de ácido láurico (48%). Também é constituído por 19% de ácidos graxos insaturados, principalmente os ácidos oléico (14%) (OLIVEIRA *et al.*,2006). Diferente dos triglicerídeos presentes em outros vegetais que possuem longas cadeias de carbono, o éster láurico do óleo de babaçu apresenta uma cadeia curta saturada contendo 12 carbonos, o que facilita a sua interação com álcoois de cadeia curta durante o processo de transesterificação (IMAHARA, 2006). Porém, triacilgliceróis constituídos principalmente por ácidos graxos saturados com baixo número de carbono são sólidos a temperatura ambiente (REDA e CARNEIRO, 2007). A Tabela 4 apresenta as principais características físico-químicas do óleo de babaçu.

Tabela 4: propriedades físico-químicas do óleo de babaçu.

Características físico-químicas	Limites
Índice de acidez (g ácido/100g) óleo de coco babaçu	Máximo 0,3%
Índice de acidez (g ácido/100g) óleo de coco babaçu bruto	Máximo 5,0%
Índice de iodo (Wijs)	10 - 18
Índice de saponificação (mg KOH/g)	245 - 256
Índice de peróxido (meq/kg)	Máximo 10
Densidade a 25/20°C (g/ml)	0,914 - 0,917

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 1999.

Silva *et al.* (2010) realizou estudo visando a otimização do processo de produção do biodiesel através da mistura de álcoois (metanol + etanol), sendo 80% metano e 20% etanol. Para a transesterificação o KOH foi dissolvido na mistura de álcoois, em seguida essa solução foi misturada com 100 g de óleo de babaçu, a reação foi mantida sobre agitação constante sob temperatura ambiente. Os melhores resultados foram obtidos quando foi aplicado a relação de metanol/etanol de 80% MeOH: 20% EtOH no tempo de reação de 30 minutos, forma alcançado um rendimento de cerca de 95,32% e um teor de éster de 98,70%, as amostras avaliadas atenderam as especificações da ANP.

Santos *et al.* (2007) realizou estudos utilizando o óleo de babaçu para a sintetização do biodiesel via rota metílica, além disso foram realizadas análises físico-químicas para verificar que o biodiesel investigado estivesse dentro dos padrões estabelecidos pela ANP. Para a sintetização do biodiesel, a razão molar aplicada de álcool e óleo foi de 6:1, utilizando 1% de KOH como catalisador, a reação foi mantida sob agitação constante a temperatura ambiente. Foram obtidos uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos e glicerina como co-produto. Através de cromatografia gasosa foi possível verificar que 98,38% dos triglicerídeos foram convertidos em ésteres metílicos e o principal constituinte do biodiesel foi o laurato de metila com cerca de 25,81%. Outros parâmetros foram averiguados como o índice de acidez, saponificação, teor de umidade e ácidos graxos livres, e foi constatado que todos estavam dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Análise dos óleos de babaçu e de pequi

A seguir serão apresentadas as metodologias que foram utilizadas para a caracterização do óleo de pequi e babaçu. Cada uma das análises foi repetida pelo menos duas vezes em cada amostra. As amostras de óleo utilizadas neste trabalho foram obtidas em supermercado e no mercado em Balsas-MA. Portanto, tratam-se de amostras de óleo já purificadas.

4.1.1 Índice de saponificação dos óleos

O índice de saponificação (IS) expressa a quantidade de hidróxido de potássio em mg necessária para saponificar 1g de óleo ou gordura. Esta análise foi feita de acordo com a ASTM D5558-95 (2017). Resumidamente, foram adicionados 2 g da amostra de óleo purificada a um Erlenmeyer e a este foram adicionados 25 mL de solução etanoica de KOH 0,5 mol/L. Esta mistura foi colocada em aquecimento sob refluxo por 1 h. Após este tempo, foi adicionado 1 mL de fenolftaleína e foi realizada a titulação com HCl 0,5 mol/L. Esta análise foi repetida 3 vezes para cada amostra de óleo. O Índice de saponificação foi calculado de acordo com a seguinte equação:

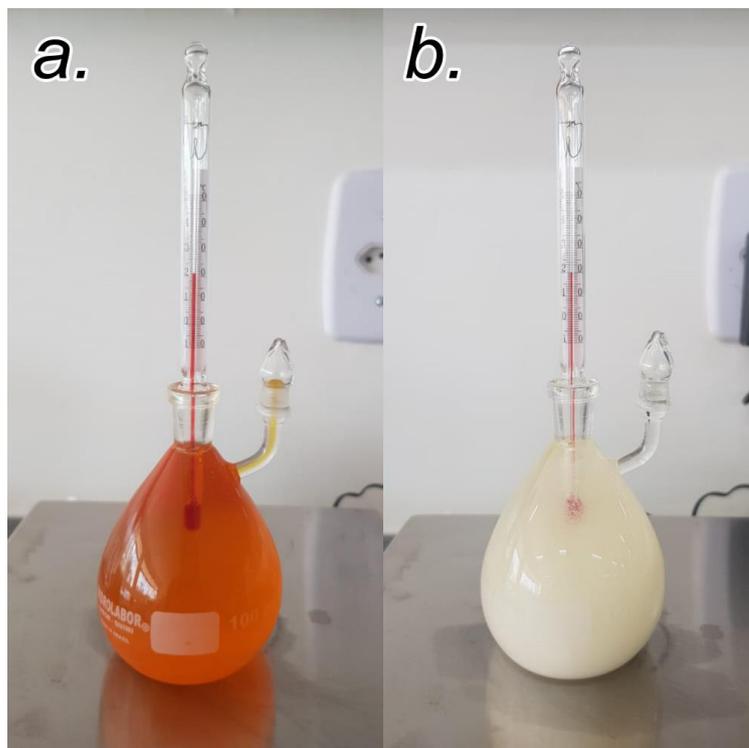
$$\text{Índice de saponificação (g KOH/g)} = \frac{(B - A) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}} \cdot PM_{\text{KOH}}}{\text{massa}_{\text{amostra}} \text{ (g)}}$$

onde: A = volume de HCl utilizado na titulação da amostra (mL); B = volume de HCl utilizado na titulação do branco (mL); N_{HCl} = Normalidade da solução de HCl; f_{HCl} = fator de correção do HCl; PM_{KOH} = Peso molecular do KOH.

4.1.2 Densidade específica

A densidade específica dos óleos foi determinada de acordo com a AOCS Official Method Cc 10c-95 (2017), o qual consiste no uso de um picnômetro. Esta análise foi repetida pelo menos duas vezes para cada amostra de óleo. A Figura 4 demonstra a análise da densidade através de picnômetro.

Figura 4: Análise da densidade através de picnômetro para os óleos de pequi (a) e babaçu (b).



Fonte: Autor, 2021.

4.1.3 Índice de acidez

O índice de acidez é a quantidade de hidróxido de potássio em mg necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra de óleo. Esta análise foi determinada de acordo com a AOCS Official Method Te 2a-64.

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}} \cdot f_{\text{KOH}} \cdot PM_{\text{KOH}}}{\text{massa}_{\text{amostra}} \text{ (g)}}$$

onde: V_{KOH} = volume utilizado de solução de KOH (mL); N_{KOH} = Normalidade da solução de KOH; f_{KOH} = fator de correção da solução de KOH; PM_{KOH} = Peso molecular do KOH.

4.2 Síntese do biodiesel

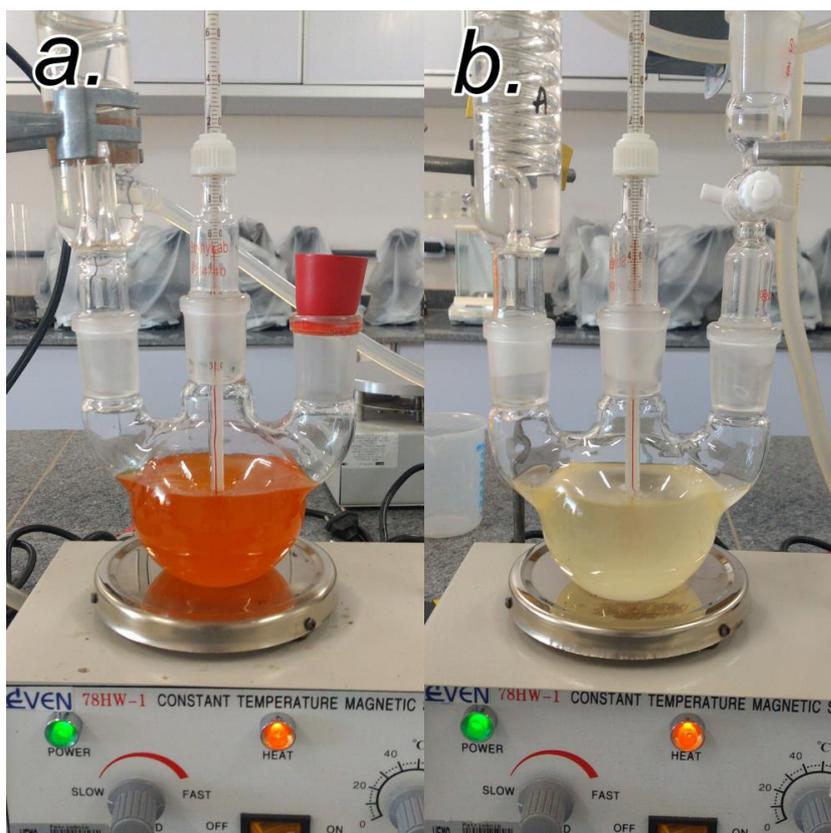
Após a caracterização dos óleos vegetais, estes foram utilizados como matéria-prima para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos. O biodiesel foi obtido através do processo de transesterificação. Esta reação foi feita conforme Phan e Phan (2008), com adaptações. O catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH) a 1,0 % (m/m), em relação à massa de óleo. Foi estudada a influência da temperatura na conversão à ésteres metílicos, nas temperaturas de 50°C, 60°C e 70°C. A reação de transesterificação foi realizada em excesso de metanol, com relação molar de 6:1 (metanol:óleo), por 2 horas sob agitação constante. A quantidade de óleo utilizada foi em torno de 130 g. Cada reação foi repetida pelo menos 2 vezes. Foi utilizada análise estatística ANOVA $p = 0,05$ para verificar se existe diferença significativa nos resultados médios de rendimentos obtidos em cada uma das condições reacionais.

A conversão dos ácidos graxos livres foi calculada de acordo com a seguinte equação, onde IA é o índice de acidez:

$$\text{Conversão dos ácidos graxos livres (\%)} = \frac{IA_{\text{inicial}} - IA_{\text{final}}}{IA_{\text{inicial}}} \times 100$$

A Figura 5 demonstra o meio reacional para o processo de transesterificação dos óleos de pequi e babaçu

Figura 5: Processo de transesterificação dos óleos de pequi (a) e babaçu (b).



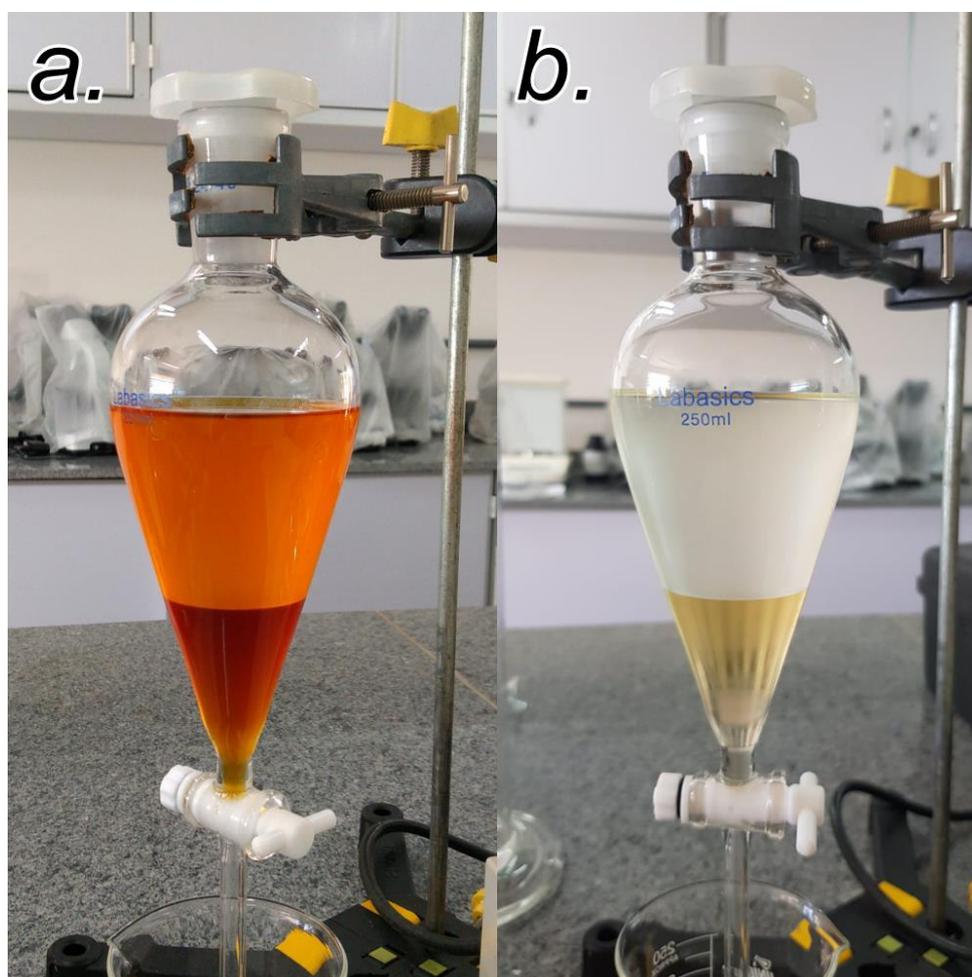
Fonte: Autor, 2021.

4.3 Purificação e análise das amostras de ésteres

Após a reação e consequente separação das fases via decantação, a fase contendo os ésteres foi separada e o processo de purificação foi realizado conforme Meher *et al.* (2006), com adaptações, seguida da lavagem com água destilada até a água residual atingir pH em torno de 7,0. Após a lavagem, a amostra foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada. Em seguida, as amostras de ésteres metílicos de ácido graxo foram caracterizadas quanto ao seu índice de acidez, saponificação, densidade, utilizando os mesmos métodos aplicados para a caracterização dos óleos. Cada uma das análises foi repetida pelos menos duas vezes em cada amostra. Na Figura 6 é possível observar a fases de biodiesel e glicerina. Além dessas análises, foi determinada a composição química do biodiesel através do uso de cromatografia gasosa com espectrometria de massas – CG-EM. Esta análise foi realizada com o uso de um cromatógrafo a gás (CG-431, Varian, EUA) acoplado a um espectrômetro de massa do tipo armadilha de íons (210 MS, Varian, EUA), com

injeção manual da amostra, coluna capilar VF-5-MS (5% fenil 95% metilpolisiloxano, 30 m x 0,25 milímetros id x 0,25 mm de espessura de filme, Restek, EUA), a temperatura do injetor foi de 280°C, em modo split 100, a temperatura do forno iniciou a 80°C e foi aquecido até 180°C a uma taxa de aquecimento de 25°C/min e foi mantido a esta temperatura por 5 minutos. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 240°C a 15°C/min, com isoterma de 5 min, e finalmente para 300°C a 25°C/min, com isoterma de 10 min. O gás de arraste utilizado foi Hélio a 1 ml/min.

Figura 6: fase de separação do biodiesel e glicerina proveniente dos óleos de pequi (a) e babaçu (b).



Fonte: Autor, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Rendimento em biodiesel

A Tabela 5 apresenta os valores de conversão do óleo de pequi e babaçu em biodiesel em diferentes temperaturas.

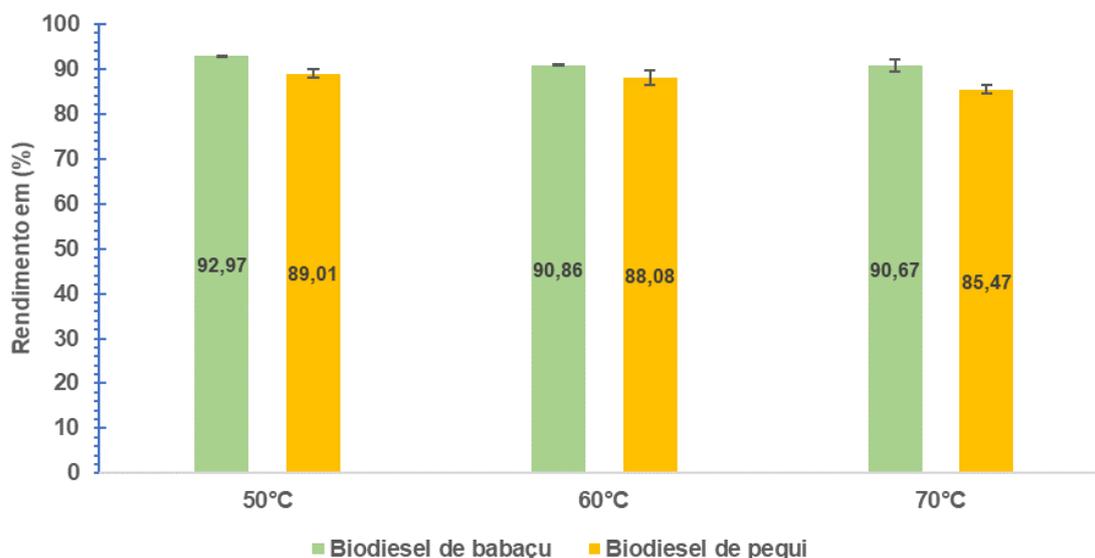
Tabela 5: Rendimentos em biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de babaçu e de pequi.

	Temperatura (°C)	Rendimento biodiesel (%)
Óleo de Babaçu	50	92,97
	60	90,86
	70	90,67
Óleo de Pequi	50	89,01
	60	88,08
	70	85,47

Fonte: Autor, 2021.

De acordo os valores da Tabela 2, os melhores rendimentos em biodiesel (92,97% e 89,01%, para os óleos de babaçu e pequi, respectivamente) foram obtidos via transesterificação a 50 °C, com razão molar álcool: óleo de 6:1 e 1% de KOH como catalisador. Observa-se que o aumento da temperatura tem um efeito negativo sobre a o rendimento em biodiesel. Entretanto, as diferenças nas médias não foram estatisticamente significativas (FIGURA 7).

Figura 7: Rendimento em biodiesel via transesterificação dos óleos de babaçu e pequi.



Fonte: Autor, 2021.

A redução no rendimento associado ao aumento da temperatura pode estar relacionada ao fato do metanol ficar muito tempo na forma gasosa (ponto de ebulição 64,7 °C), causando a redução temporária de metanol disponível na fase reacional (YANG *et al.*, 2018; ERCHAMO *et al.*, 2021).

O rendimento em biodiesel obtido por óleo de pequi se mostrou superior aos rendimentos alcançados por Silva *et al.* (2020), o qual submeteu o óleo de pequi à reação de transesterificação via catálise alcalina (1 % de KOH), com razão molar metanol/óleo 6:1 e sob agitação constante por 40 minutos a 40°C, obtendo um rendimento de 74% de biodiesel refinado. Porém, obtivemos valores próximos aos reportados por Ferreira *et al.* (2019), que obteve rendimento de 87,7% aplicando 1% (m/m) de KOH como catalisador, 30% de metanol e sob agitação constante por 90 minutos à temperatura ambiente.

Já em relação ao óleo de babaçu, todos os rendimentos formam acima dos 90%, com o melhor rendimento em biodiesel obtido à temperatura de 50°C (92,97%). Este rendimento obtido está abaixo dos reportados por Oliveira *et al.* (2006), o qual alcançou um melhor rendimento de 91% de conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos aplicando as mesmas condições reacionais utilizadas nesse estudo, porém sob agitação de 5000 rpm a temperatura ambiente (23°C). Os rendimentos em biodiesel obtidos no presente trabalho são superiores quando comparado com outros catalisadores e álcoois. Lima *et al.* (2007) produziu biodiesel utilizando metanol (20%) e etanol (40%) via catálise alcalina aplicando NaOH (0,5%) como catalisador, a reação foi feita sob agitação constante à temperatura ambiente por 30 minutos, o rendimento obtido foi de 71,8% para o metanol e 62,2% para o etanol.

5.2 Análise estatística ANOVA

A Análise de Variância (ANOVA - *Analisis of Variance*) é um instrumento para a realização de comparações entre vários grupos de interesse. A ANOVA permite investigar se existência diferenças significativas entre os grupos estudados. Normalmente, a análise de variância é aplicada para testar a igualdade entre várias médias (KAO *et al.*, 2008). Portanto, para averiguar se o rendimento dos biodieseis obtidos em diferentes temperaturas são estatisticamente iguais, foi aplicada a

análise de variância a um nível de $p = 0,05$. As análises de variância obtidas para o rendimento dos biodieseis, proveniente dos óleos de babaçu e pequi em diferentes temperaturas estão listados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6: Análise de variância para os biodieseis proveniente do óleo de babaçu.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	6.51	2	3.25	2.54	0.23	9.55
Dentro dos grupos	3.85	3	1.28			
Total	10.35	5				

Fonte: Autor, 2021.

Tabela 7: Análise de variância para os biodieseis proveniente do óleo de pequi.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	13.40	2	6.70	2.25	0.25	9.55
Dentro dos grupos	8.92	3	2.97			
Total	22.32	5				

Fonte: Autor, 2021.

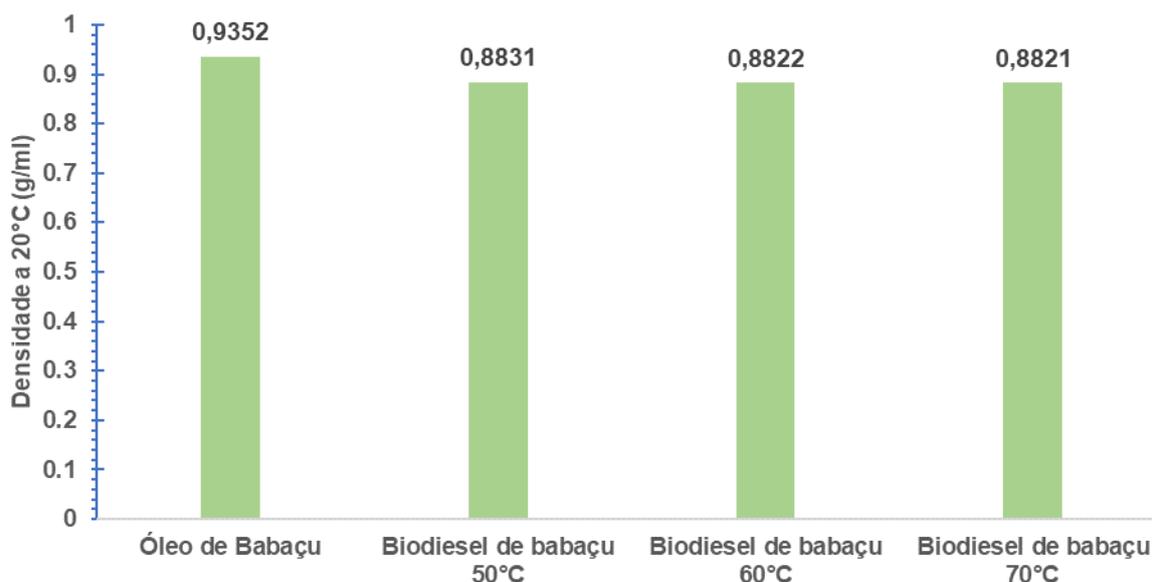
Caso o F calculado seja menor que o F crítico, para um mesmo nível de significância, isso significa que as médias são iguais, ou sejam não existem evidências de diferenças significativas entre tratamento para o nível de significância escolhido (SOUZA *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2016). Portanto, os resultados ANOVA obtidos para os rendimentos de biodiesel de babaçu e pequi, demonstram que eles são estatisticamente semelhantes. Porém, isso se aplica apenas para o rendimento, já que os outros parâmetros físico-químicos demonstram que os biodieseis se diferem.

5.3 Densidade

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1999), a densidade para óleo de babaçu refinado a 25/20°C pode variar entre 0,914 - 0,917 g/ml. Entretanto, a densidade do óleo de babaçu utilizado neste trabalho foi de 0,9352 g/ml (FIGURA 8). Apesar de não apresentar um valor muito diferente do estabelecido por esta norma, a diferença da densidade do óleo de babaçu utilizado neste trabalho pode estar relacionada com o fato de que a análise da densidade foi realizada a exatamente a 20°C e nessa temperatura foi constatada a solidificação do óleo de babaçu, diferente das medições feitas pela ANVISA a qual pode variar de

20°C a 25°C. Uma vez que a densidade dos óleos vegetais diminui linearmente com o aumento de temperatura (ESTEBAN *et al.*, 2012), faz sentido a densidade do óleo de babaçu a 20°C ser um pouco maior. Entretanto, outro fator que pode interferir na densidade do óleo de babaçu é a sua composição química que apresenta altos índices de compostos saturados (DA SILVA *et al.*, 2020) e tal composição química pode ser influenciada também pela espécie de babaçu de onde foi extraído o óleo.

Figura 8: Densidade do óleo e biodiesel de babaçu.



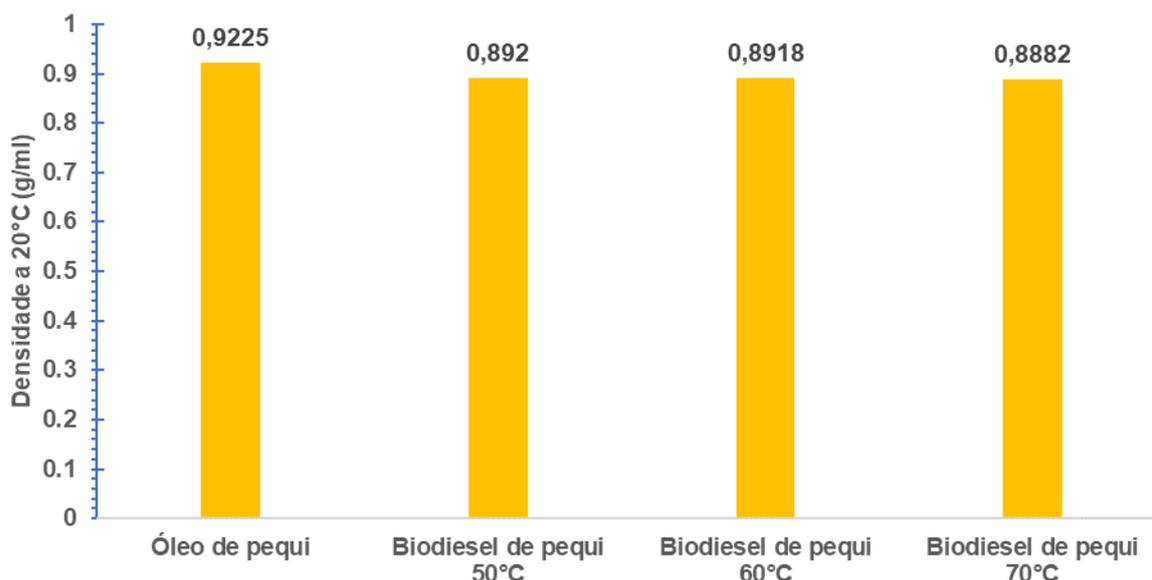
Fonte: Autor, 2021.

Já em relação a densidade dos biodieseis provenientes do óleo de babaçu é possível constatar a redução da mesma com o aumento da temperatura, os dados podem ser observados na Figura 8. De acordo com os limites estabelecidos pela resolução da Agência Nacional de Petróleo ANP N°45, 2014, os valores obtidos estão dentro dos limites para densidade que é de 0,85 a 0,90 g/ml. Além disso, os resultados alcançados vão de encontro com os valores reportados na literatura. Nogueira *et al.*, (2010), Silva *et al.*, (2010) e Ferreira *et al.*, (2014) utilizaram o óleo de babaçu para a produção de biodiesel e obtiveram os seguintes valores de densidade 0,8744, 0,8872 e 0,88 g/ml, respectivamente.

Para o óleo de pequi não existem dados de órgãos oficiais que classifiquem as suas características físico-químicas. Entretanto, os valores obtidos para a densidade do óleo de pequi foram de 0,9225 g/ml a 20°C (FIGURA 9). Quando comparado com o óleo de soja (0,916 - 0,922 g/ml) e babaçu (0,914 - 0,917 g/ml), a densidade obtida é bem semelhante aos padrões estabelecidos pela ANVISA

(1999). Já em relação os dados da literatura, Silva *et al.*, (2014) estudou o óleo de pequi e obteve uma densidade de 0,9055 g/ml, valor bem próximo ao encontrado nesse estudo.

Figura 9: Densidade do óleo e biodiesel de pequi.



Fonte: Autor, 2021.

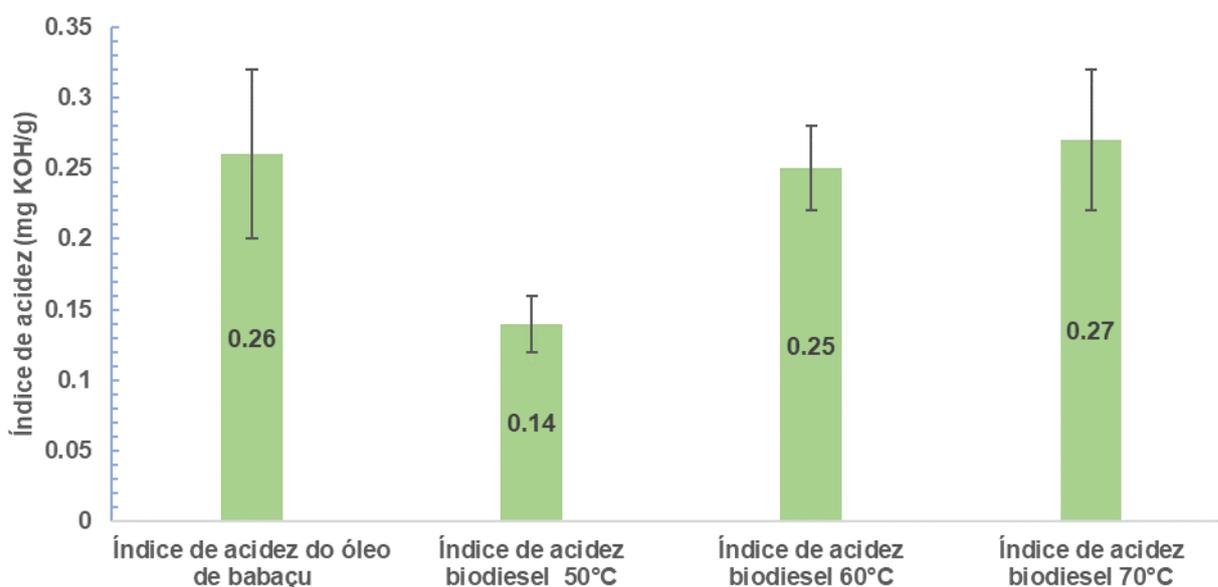
Em relação a densidade dos biodieseis produzidos através do óleo de pequi, esta diminui com o aumento da temperatura. Além disso, todos os valores de densidade para o biodiesel de pequi obtido em cada temperatura estão dentro dos padrões estipulados pela na resolução da ANP N°45/2014. Os valores também são satisfatórios quando comparado com outros estudo que aplicaram o óleo de pequi para a produção de biodiesel. Cardoso *et al.*, (2019), Borges *et al.*, (2012) e SILVA *et al.* (2014) obtiveram 0,890, 0,8663 e 8697 g/ml, respectivamente, para a densidade de biodieseis obtidos através do óleo de pequi.

A densidade causa impactos diretos sobre o desempenho dos motores. Portanto, essa propriedade deve ser levada em consideração na análise do funcionamento de motores a injeção por compressão, pois valores muito altos podem causar a mistura de ar/combustíveis, aumentando a taxa de emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado. E valores muito abaixo podem contribuir para a perda da potência dos motores e aumento do consumo de combustível. Porém, umas das vantagens do biodiesel é que sua densidade é levemente superior à do diesel (FOLQUENIN *et al.*, 2008; ZUÑIGA *et al.*, 2011).

5.4 Índice de acidez (IA)

De acordo com os resultados da caracterização físico-química do óleo de babaçu apresentado na figura 10, é possível notar que o seu índice de acidez, cerca de 0,26 mg KOH/g, está dentro dos limites estabelecidos pela ANIVISA (1999) para óleos refinado que é 0,3 mg KOH/g. Já em relação aos dados da literatura, os valores encontrados estão abaixo dos índices de acidez reportado por alguns autores. Nascimento *et al.* (2009) e Santos *et al.* (2008) encontraram valores de índice de acidez para o óleo de babaçu de 0,530 e 1,26 mg KOH/g, respectivamente.

Figura 10: Índice de acidez do óleo e biodiesel de babaçu.



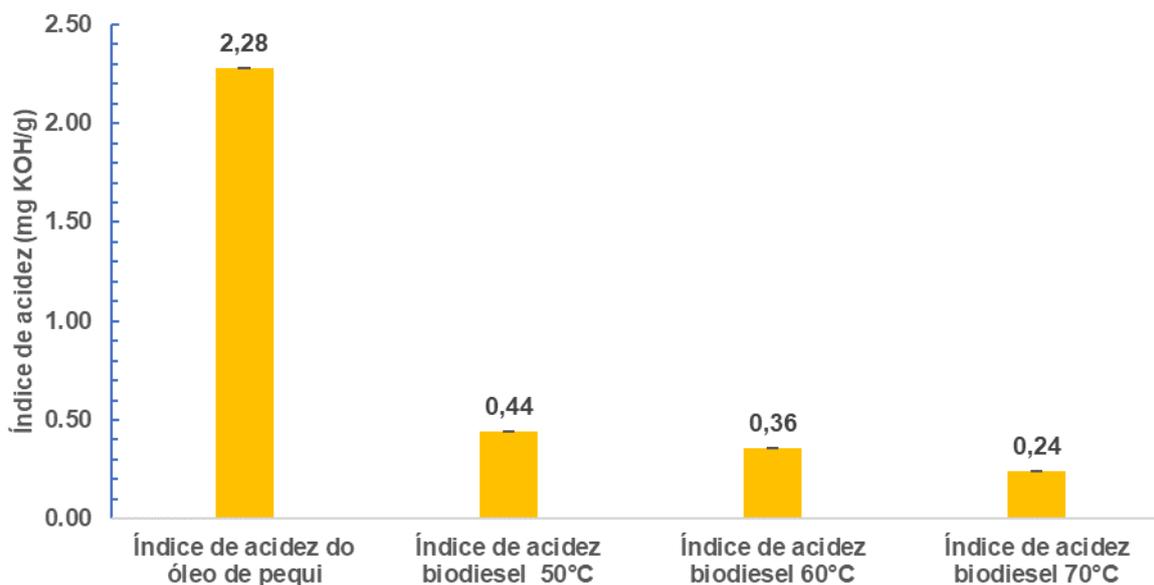
Fonte: Autor, 2021.

A Figura 10 apresenta os valores de índice de acidez dos biodieseis provenientes do óleo de babaçu. Observa-se que o índice de acidez aumentou com o aumento da temperatura. Portanto, o biodiesel de babaçu a 50°C apresentou o menor índice de acidez e o índice de acidez do biodiesel a 70°C ultrapassou o índice de acidez do óleo de babaçu. Isso pode estar relacionado com o tempo reacional, pois tempos reacionais mais longos podem causar a hidrólise de ésteres e formar ácidos graxos adicionais levando à formação de sabão e uma maior quantidade de ácidos graxos livres presente no biodiesel tende a elevar o índice de acidez (EEVERA *et al.*, 2009; ERCHAMO *et al.*, 2020).

Apesar do índice de acidez do biodiesel de babaçu a 70°C ter ultrapassado o IA do óleo, todos os biodieseis avaliados estão dentro dos limites estabelecidos pela resolução ANP n°45 (2014) para o índice de acidez de biodieseis, o qual deve ser igual ou menor que 0,5 mg KOH/g. Lima *et al.* (2007) obteve 0,224 e 0,448 (mg KOH/g) aplicando a transesterificação alcalina via rota metílica e etílica, respectivamente. Ainda, Dos Santos (2008) obteve 0,30 (mg KOH/g) para o índice de acidez do biodiesel proveniente do óleo de babaçu via transesterificação metílica.

De acordo com a Figura 11, óleo de pequi utilizado neste trabalho apresenta índice de acidez de 2,28 mg KOH/g. Apesar de não existir parâmetros oficiais para a caracterização do óleo de pequi, as análises físico-químicas do óleo de pequi revelaram que o índice de acidez do óleo de pequi utilizado neste estudo se encontra dentro dos limites reportados na literatura. Silva *et al.* (2014) e Ferreira *et al.* (2019) estudaram o óleo de pequi para a produção de biodiesel e os índices de acidez obtidos foram de 2,2 e 3,24 mg KOH/g, respectivamente.

Figura 11: Índice de acidez do óleo e biodiesel de pequi.



Fonte: Autor, 2021.

Em relação aos índices de acidez dos biodieseis advindos do óleo de pequi, é possível notar que este índice diminuiu com o aumento da temperatura (FIGURA 11). Portanto, a reação de transesterificação a 70° C foi a que apresentou menor índice de acidez, cerca de 0,24 mg KOH/g, seguido do biodiesel a 60°C (0,36 mg

KOH/g) e por fim o biodiesel de 50°C (0,44 mg KOH/g) que apresentou o maior índice de acidez.

Todos os biodieseis obtidos e analisados neste trabalho estão dentro dos limites determinados para os índices de acidez de biodiesel de acordo com resolução ANP n°45 (2014). Os valores listados também são semelhantes ou melhores aos reportados na literatura. Ferreira *et al.* (2019) obteve um IA de 0,48 mg KOH/g via transesterificação alcalina do óleo de pequi sob temperatura ambiente e Cardoso *et al.* (2019) obteve 0,41 mg KOH/g para o IA de óleo de pequi transesterificado via catálise básica sob temperaturas de 45° à 65°C.

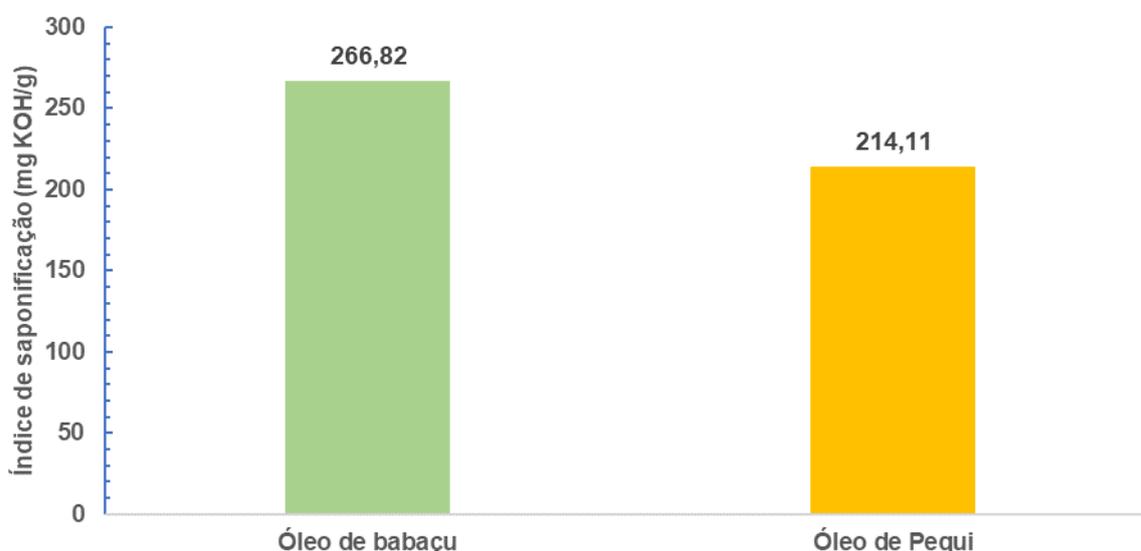
O índice de acidez é uma característica qualitativa que revela a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) provenientes do processo de hidrólise dos glicerídeos. Altos teores de AGL é indicativo que o óleo está passando por quebras nas cadeias dos gliceróis, liberando seus principais constituintes. Grandes períodos de armazenamento desses óleos vegetais tendem a aumentar o índice de acidez, em decorrência de reações de oxidação e hidrólise dos ácidos graxos livres, afetando o seu aroma, a sua cor e o seu sabor, além de contribuir para o processo de rancidez dos mesmos (VIERA *et al.*, 2018). Para reações catalisadas por bases, quanto mais altos forem os índices de acidez da matéria-prima menor é nível de conversão do óleo a biodiesel (CHRISTOFF, 2006; SILVA, 2011), o que pode explicar o porquê do biodiesel proveniente do óleo de babaçu ter apresentado melhores rendimentos em biodiesel quando comparados com os biodieseis do óleo de pequi.

5.5 Índice de saponificação (IS)

O índice de saponificação é um parâmetro que caracteriza o tamanho médio das cadeias carbônicas dos ácidos graxos que estão presente na composição dos óleos. Portanto, quanto menor for o peso médio molecular dos ácidos graxos, maior será o seu índice de saponificação (DE OLIVEIRA *et al.*, 2013; ALBUQUERQUE, 2017), o que explica o fato do peso molecular do óleo de babaçu (664,35) ser menor que o do óleo de pequi (847,73). É muito importante a caracterização do índice de saponificação dos óleos para o processo de produção do biodiesel, pois óleos que apresentam elevados índices de saponificação precisam de maiores quantidades de metanol para garantir a eficiência da reação, além de produzirem mais glicerina e reduzirem o rendimento do biodiesel (BART *et al.*, 2010).

A Figura 12 apresenta os valores de índice de saponificação para os óleos de pequi e babaçu. O índice de saponificação para o óleo de babaçu foi de 266,82 mg KOH/g. Este valor se encontra acima do limite estabelecido pela ANVISA (1999) que varia de 245 - 256 mg KOH/g. Porém, os valores obtidos são semelhantes aos reportados na literatura. Pontes *et al.* (2017) citam um valor de 281,8 mg KOH/g para o óleo de babaçu *in natura*, enquanto que Carrazza *et al.* (2012) obtiveram um valor de 249 mg KOH/g. Já em relação ao índice de saponificação do óleo de pequi, os valores encontrados estão acima dos reportados por Guedes *et al.* (2017) e Ribeiro *et al.* (2012) que obtiveram 197,49 e 205,42 mg KOH/g, respectivamente.

Figura 12: índice de peróxido dos óleos de babaçu e pequi.



Fonte: Autor, 2021.

5.6 Análise cromatográfica do biodiesel

O biodiesel de babaçu que teve o maior rendimento (*i.e.*, obtido a 50°C), tanto para óleo de pequi quanto para óleo de babaçu, foi analisado por CG-EM e o perfil de metil ésteres de ácidos graxos do biodiesel de babaçu pode ser observado na Tabela 8. Este biodiesel apresentou uma maior quantidade de metil éster de ácido láurico (47,78%), corroborando com o dado apresentado por Silva *et al.* (2013), seguido pelos metil ésteres dos ácidos mirístico e oléico.

Tabela 8: Metil ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de babaçu.

Biodiesel de Babaçu		
Éster metílico de ácidos graxos (%)	Silva <i>et al.</i> (2013)	Este estudo a 50°C
ácido caprílico	4.95	4.77
ácido cáprico	5.57	4.81
ácido láurico	32.94	47.78
ácido mirístico	17.16	16.74
ácido palmítico	11.99	6.75
ácido esteárico	6.35	6.88
ácido oléico	16.91	10.54
ácido linoléico	0.25	1.57
Total ácidos graxos saturados	78.96	87.73
Total ácidos graxos insaturados	17.16	12.11

Fonte: Autor, 2021.

Em relação ao biodiesel de pequi, este foi predominantemente composto pelo metil éster de ácido oléico (50,75%) (TABELA 9), seguido pelo metil éster de ácido palmítico (25,42%), o que corrobora com as características dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos do óleo de pequi, como apresentado na Tabela 1 (tópico Revisão de Literatura). O resultado apresentado neste trabalho em relação à composição química dos ésteres metílicos presentes no biodiesel do pequi está em concordância com as características do óleo de pequi, o qual é predominantemente composto por ácidos graxos oléico e palmítico. Entretanto, Cardoso et al. (2019), obteve biodiesel a partir do óleo de pequi de frutos de pequizeiros localizados na cidade de Palmas-TO e tal biodiesel era predominantemente composto por metil éster de ácido palmítico e linoleico. Além disso, apresenta valores diferentes aos deste trabalho no que diz respeito à quantidade de ácidos graxos saturados e insaturados. Tais diferenças podem estar relacionadas às características edafoclimáticas do local onde o fruto do pequi foi colhido e do método empregado para extração do óleo.

Tabela 9: Metil ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação de óleo de pequi.

Biodiesel de Pequi		
Éster metílico de ácidos graxos (%)	CARDOSO <i>et al</i> (2019)	Esse estudo a 50°C
ácido mirístico	1.59	0.28
ácido palmítico	49.93	25.42
ácido palmitoleico	2.17	0.44
ácido heptadecanóico	3.56	0.37
ácido esteárico	10.16	8.11
ácido oleico	7.1	50.75
ácido linoleico	13.24	1.5
ácido araquidônico	0.51	0.37
ácido Gadoleico	0.73	0.94
ácido beénico	0.39	0.71
ácido erúico	0.26	0.22
ácido lignocérico	8.19	1.75
ácido nervônico	0.11	0.05
Total ácidos graxos saturados	62.07	34.52
Total ácidos graxos insaturados	35.87	56.39

Fonte: Autor, 2021.

6 CONCLUSÃO

O Cerrado maranhense possui grande potencial de espécimes oleaginosas que podem ser aproveitadas para a produção de biodiesel. Diante disso, e considerando os resultados aqui obtidos, o babaçu e pequi apresentam-se como excelentes fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel na região Sul Maranhense. Este trabalho corrobora esta afirmação, uma vez que através da transesterificação metílica via catálise homogênea alcalina dessas oleaginosas em diferentes temperaturas reacionais (50°C, 60°C e 70°C) foi possível obter ótimos rendimentos médios de 91,5% para o óleo de babaçu e 87,5% para óleo de pequi. Além, disso através da análise ANOVA foi possível constatar que os rendimentos dos biodieseis obtidos em diferentes temperaturas são estatisticamente semelhantes.

Já em relação aos parâmetros físico-químicos analisados como índice de acidez, saponificação e densidade, todos os parâmetros analisados tanto para os óleos de babaçu e pequi quanto para os biodieseis provenientes destes óleos estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP N°45/2014, ANVISA N°482/1999 e estão de acordo com os dados da literatura, com exceção do índice de saponificação para ambos os óleos, porém, os valores obtidos para os mesmos estão bem próximos aos valores reportados por outros autores.

A utilização predominante do óleo de soja na cadeia produtiva de biodiesel não cumpre os ideais que foram estabelecidos pelo programa o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (NPPB) no Brasil, que tinha como objetivo priorizar a produção de biodiesel de diferentes origens, garantindo que não houvessem conflito de interesses com o ramo alimentício. Portanto, esse estudo constata a viabilidade da produção do biodiesel de óleo de pequi e babaçu, garantido o desenvolvimento sustentável, a diversificação de matérias-primas, conservação de espécimes nativas, além de fomentar a economia local e gerar empregos para pequenos agricultores.

REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, Ahmad et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138-148, 2012.

ALBUQUERQUE, Monica Castelo Guimarães. Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16). **Scientia Plena**, v. 13, n. 8, 2017

ALVES, Carine Tondo. Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etélica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico. 2012.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Boletim Mensal de Biodiesel da ANP – setembro 2012, 2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 16 de maio de 2021.

ANTUNES, Erides Campos et al. Utilização do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) como espécie recuperadora de ambientes degradados no cerrado e fornecedora de matéria prima para a produção de biodiesel. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília**. 2006.

Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2020/ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: **ANP**, 2008. Disponível para download: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: 12 de maio de 2021.

ANP. Resolução ANP n° 45, de 25 de agosto de 2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução** da diretoria colegiada- RDC n° 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br>. Acessado em: 20 de maio de 2021.

ARANDA, Donato AG et al. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis letters**, v. 122, n. 1, p. 20-25, 2008.

ARANSIOLA, Elizabeth Funmilayo et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.

ASHRAFUL, A. Masjuki et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy conversion and management**, v. 80, p. 202-228, 2014.

ATABANI, Abdelaziz E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012.

ATADASHI, I. M. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

BANKOVIĆ-ILIĆ, Ivana B.; STAMENKOVIĆ, Olivera S.; VELJKOVIĆ, Vlada B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 3621-3647, 2012.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. 6—Emerging new energy crops for biodiesel production. *Biodiesel Science and Technology*; Bart, JCJ, Palmeri, N., Cavallaro, S., Eds, p. 226-284, 2010.

BEVILAQUA, Gabriela et al. Produção de biodiesel etílico via catálise heterogênea. 2011.

Biofuels Annual: United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Washington DC. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/>. Acesso em 2 de 3 de 2020.

BORGES, Karen Araujo et al. Production of methyl and ethyl biodiesel fuel from pequi oil (*Caryocar brasiliensis* Camb.). **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 48, n. 2, p. 83-89, 2012.

BORGES, Markus E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura – PELVS. 2019. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 1 de junho 2021.

CALAND LB, Santos LSS, Rodarte de Moura CV, Moura EM. Preparation and study of bimetallic compounds efficiency in the synthesis of biodiesel fuel. *Catal Lett*. 2009;128:392–400.

CANAKCI, Mustafa; VAN GERPEN, Jon. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the ASAE**, v. 42, n. 5, p. 1203, 1999.

CARDOSO, Carlos Magno Marques; ZAVARIZE, Danilo Gualberto; VIEIRA, Gláucia Eliza Gama. Transesterification of Pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: catalyst preparation, process optimization and kinetics. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111485, 2019.

CARVALHO, Christian Diniz et al. Sensor capacitivo para determinação da concentração de biodiesel na mistura diesel/biodiesel. 2016.

CHOUHAN, AP Singh; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378-4399, 2011.

CHRISTOFF, PAULO. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. **Trabalho realizado para conquistar o título de Mestre em Desenvolvimento de Tecnologias, área de concentração–Tecnologias Energéticas. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento–LACTEC Instituto De Engenharia Do Paraná–IEP. Curitiba, 2006.**

CORRÊA, Gilmarcos de Carvalho et al. Determinações físicas em frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), cajuzinho (*Anacardium othonianum* Rizz.) e pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), visando melhoramento genético. 2008.

COSTA, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. **Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E)**, 2011.

CREMONEZ, Paulo André et al. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415-428, 2015.

DA SILVA CÉSAR, Aldara et al. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. *Renewable Energy*, v. 133, p. 1147- 1157, 2019.

DA SILVA QUIRINO, Glauberto et al. Healing potential of Pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) fruit pulp oil. **Phytochemistry Letters**, v. 2, n. 4, p. 179-183, 2009.

DA SILVA, Michael Jackson Ferreira et al. Development and characterization of a babassu nut oil-based moisturizing cosmetic emulsion with a high sun protection factor. **RSC Advances**, v. 10, n. 44, p. 26268-26276, 2020.

DE CALAND, Lilia Basílio et al. Preparation and study of bimetallic compounds efficiency in the synthesis of biodiesel fuel. **Catalysis letters**, v. 128, n. 3, p. 392-400, 2009.

DE LIMA, Ana Lúcia; RONCONI, Célia M.; MOTA, Claudio JA. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 9, p. 2877-2891, 2016.

DE OLIVEIRA, Lucillia Rabelo; NEVES, Josyanne Araújo; DA SILVA, Manoel de Jesus Marques. Avaliação da qualidade físico-química do óleo bruto da amêndoa de babaçu (*Orbignya* spp). **Comunicata Scientiae**, v. 4, n. 2, p. 161-167, 2013.

DEMIRBAS, Ayhan. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. **Biomass and bioenergy**, v. 33, n. 1, p. 113-118, 2009.

DOS SANTOS, Raflem Christian Matos et al. Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis. *Fuel*, v. 259, p. 116206, 2020.

DUPONT J. Economia de Átomos, Engenharia Molecular e Catálise Organometálica Bifásica: Conceitos Moleculares para Tecnologias Limpas. *Química Nova*, vol. 20 No 6. Pág. 825-831, 2000.

EEVERA, T.; RAJENDRAN, K.; SARADHA, S. J. R. E. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 762-765, 2009.

ENCINAR, J. M. et al. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 23, p. 10907-10914, 2011.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes; ZANZI, Rolando. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass and bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3787-3809, 2011.

ERCHAMO, Yeshimebet Simeon et al. Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1-12, 2021.

ESTEBAN, Bernat et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and bioenergy**, v. 42, p. 164-171, 2012.

Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis. *Fuel*, v. 259, p. 116206, 2020.

FERREIRA, A.M.N. O total aproveitamento do Coco Babaçu (*Orbignya Oleífera*). 2011. Monografia (Graduação em Biologia) - Universidade de Brasília. Brasília, DF, 2011.

FACIOLI, Nara Lúcia; GONÇALVES, Lireny AG. Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de piqui (*Caryocar brasiliense* Camb). *Química Nova*, v. 21, p. 16-19, 1998.

FERREIRA, Elano Nery et al. Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel–Pequi (*Caryocar brasiliense*) as energetic raw material. *Fuel*, v. 245, p. 398-405, 2019.

FERREIRA, Maria Emilia Martins; NETO, Anselmo Chaves; COSTA, Paulo Afonso Bracarense. Exergy evaluation of the production process of babassu biodiesel synthesized via methanolic and ethanolic route. **International Journal of Applied**, v. 4, n. 3, 2014.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2 ed. New Jersey: PrenticeHall, Englewood Cliffs. 1992.

FOLQUENIN, Elisiane Karam Folador et al. Validação das Análises Físico-Químicas Exigidas pela ANP para Misturas Diesel–Biodiesel. 2008.

GARCIA, C. et al. Thermal stability studies of some cerrado plant oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 645-648, 2007.

GUEDES, Andréa Madalena Maciel et al. Length-scale specific crystalline structural changes induced by molecular randomization of pequi oil. **Journal of oleo science**, v. 66, n. 5, p. 469-478, 2017.

GUI, Meei Mei; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008.

GUO, Mingxin; SONG, Weiping; BUHAIN, Jeremy. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 42, p. 712-725, 2015.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p. 1-10, 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Dados de extração vegetal e silvicultura. 2016. Disponível em: www.ibge.gov.br/. Acesso em: 24 de maio de 2021.

IBGE - Instituto Nacional de Geografia e Estatística Do Brasil. Produção de extração vegetal e silvicultura. Brasília: IBGE Press; 2004. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 25 de maio de 2021.

IMAHARA, Hiroaki; MINAMI, Eiji; SAKA, Shiro. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, n. 12-13, p. 1666-1670, 2006.

Informações de Mercado - Biodiesel. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>. Acesso em: 20 de abril de 2021.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1976. Disponível em: <https://iupac.org/>. Acesso em: 23 de maio de 2021.

KAO, Lillian S.; GREEN, Charles E. Analysis of variance: is there a difference in means and what does it mean?. **Journal of Surgical Research**, v. 144, n. 1, p. 158-170, 2008.

KHAN, Adam Karl. Research into biodiesel kinetics and catalyst development. **Uni of Queensland Brisbane Queensland**, 2002.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook, 2^a ed., AOCS Press, 2010, 516 p.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jürgen; VAN GERPEN, Jon (Ed.). **The biodiesel handbook**. Elsevier, 2015.

LAM, Man Kee; LEE, Keat Teong; MOHAMED, Abdul Rahman. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 4, p. 500-518, 2010.

LEE, Dae-Won; PARK, Young-Moo; LEE, Kwan-Young. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. **Catalysis surveys from Asia**, v. 13, n. 2, p. 63-77, 2009.

LEUNG, Dennis YC; WU, Xuan; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Science & Technology*, Toulouse, France, 2016, v. 6, p. 2887- 2891.

LIMA, Alessandro de et al. Chemical composition and bioactive compounds in the pulp and almond of pequi fruit. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.

LIMA, E. F. et al. O agronegócio da mamona no Brasil. **Campina Grande: Embrapa**, p. 337-350, 2001.

LIMA, José Renato de Oliveira et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p.5353-5363, 2005.

MA, Fangrui; HANNA, Milford A. Biodiesel production: a review. **Bioresource technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MACEDO, J. Produção de alimentos: o potencial dos cerrados. **Embrapa Cerrados-Documentos (INFOTECA-E)**, 1996.

MAHDAVI, Mohmmad; ABEDINI, Ebrahim; HOSEIN DARABI, Amir. Biodiesel synthesis from oleic acid by nano-catalyst (ZrO_2/Al_2O_3) under high voltage conditions. **RSC Advances**, v. 5, n. 68, p. 55027-55032, 2015.

MAMBRIN, M. C.; BARRERA ARELLANO, D. Caracterización de aceites de frutos de palmeras de la región amazónica del Brasil. **Grasas y aceites**, 1997.

MARTINELLI DE FARIA, Lígia. **Produção de biodiesel etílico a partir da esterificação de ácidos graxos livres**. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

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

MELERO, Juan A. et al. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, n. 3, p. 323-331, 2010.

NARASIMHARAO, Katabathini; LEE, Adam; WILSON, Karen. Catalysts in production of biodiesel: a review. **Journal of biobased materials and bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 19-30, 2007.

NASCIMENTO, Ulisses Magalhães et al. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

NAVES, Ronaldo Veloso et al. Espécies frutíferas nativas dos cerrados de Goiás: caracterização e influências do clima e dos solos. 1999.

NOGUEIRA JR, Carlos A. et al. Densities and viscosities of binary mixtures of babassu biodiesel+ cotton seed or soybean biodiesel at different temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 5305-5310, 2010.

OLIVEIRA, Jefferson S. et al. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1278-1284, 2006.

PADULA, Antonio Domingos et al. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy policy**, v. 44, p. 395-405, 2012.

PHAN AN, PHAN TM. **Biodiesel production from waste cooking oils**. *Fuel* 2008; 87:3490–6.

RAMOS, Luiz P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RAMOS, Luiz P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº**, v. 31, p. 29, 2003.

RATHMANN, Régis; SZKLO, Alexandre; SCHAEFFER, Roberto. Targets and results of the Brazilian biodiesel incentive program--has it reached the promised land?. **Applied Energy**, v. 97, p. 91-100, 2012.

REDA, Seme Youssef; CARNEIRO, Paulo I. Borba. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60-67, 2007.

Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília. Disponível em: www.mme.gov.br/. Acesso em: 20 de abril de 2021.

RIBEIRO, Milton Cosme et al. Influence of the extraction method and storage time on the physicochemical properties and carotenoid levels of pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) oil. **Food Science and Technology**, v. 32, p. 386-392, 2012.

RUHUL, A. M. et al. State of the art of biodiesel production processes: a review of the heterogeneous catalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 122, p. 101023-101044, 2015.

SANTOS, JR de J. Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias. **Universidade Federal da Paraíba**, 2008.

SANTOS, Nataly A. et al. Thermogravimetric and calorimetric evaluation of babassu biodiesel obtained by the methanol route. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 649-652, 2007.

SHAAFI, T.; VELRAJ, R. Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel- soybean biodiesel blend fuel: Combustion, engine performance and emissions. **Renewable Energy**, v. 80, p. 655-663, 2015.

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

SILVA, Fernando Carvalho et al. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. **Eclética Química**, v. 35, n. 1, p. 47-54, 2010.

SILVA, M. C. D. et al. Low temperature properties of winterized methyl babassu biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 635-640, 2014.

SILVA, Tatiana Aparecida Rosa da et al. Biodiesel de Óleo Residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais. 2011.

SILVA, Tiago Almeida et al. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, v. 136, p. 10-18, 2014.

SINGH, Digambar et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020.

SMITH, Michael B. et al. Mar.'s Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. **Wiley & Sons**, 2007.

SOUZA, Darlan Carvalho de et al. Sensor capacitivo para monitoramento do teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) em amostras de gasolina comercial. 2013.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TAKASE, Mohammed et al. Biodiesel production from non-edible *Silybum marianum* oil using heterogeneous solid base catalyst under ultrasonication. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1752-1762, 2014.

TAVARES, Mauro Henrique Almeida et al. Obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação. 2010.

VASCONCELOS, A. F. F.; GODINHO, O. E. S. **Uso de métodos analíticos convencionais no estudo da autenticidade do óleo de copaíba**. *Química Nova*, v.25, n.6B, p. 1057-1060, 2002.

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

VIEIRA, Jose Sebastião C. et al. Homogeneous esterification and transesterification of vegetable oils with high free fatty acids content. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018.

VUJICIC, Dj.; COMIC, D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*, v. 89, n. 8, p. 2054-2061, agosto. 2010.

WARABI, Yuichiro; KUSDIANA, Dadan; SAKA, Shiro. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource technology**, v. 91, n. 3, p. 283-287, 2004.

YANG, Xing-Xia et al. Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases. **Energy Conversion and Management**, v. 164, p. 112-121, 2018.

ZABETI, M.; DAUD, W.M.A.W.; AROURA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v.90, p.770-777, 2009.

ZHANG, Junhua et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, 2010.

ZUÑIGA, Abraham Damian Giraldo et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas**, p. 55-72, 2011.