

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS**  
**CRISTINA CHAVES ALVES PEREIRA**

**CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU**  
**(*Attalea vitrivir*) DA REGIÃO DO RIO PANDEIROS – MG.**

**Diamantina**

**2019**

**CRISTINA CHAVES ALVES PEREIRA**

**CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU  
(*Attalea vitrivir*) DA REGIÃO DO RIO PANDEIROS – MG.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio.

**Diamantina**

**2019**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436c Pereira, Cristina Chaves Alves.

Catálise heterogênea para a obtenção de biodiesel de babaçu (*Attalea vitrivir*) da região do Rio Pandeiros – MG / Cristina Chaves Alves Pereira, 2019.

73 p. : il.

Orientador: Paulo Henrique Fidêncio

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

1. Transesterificação. 2. Babaçu. 3. Catálise heterogênea. I. Fidêncio, Paulo Henrique. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 662.669**

Ficha Catalográfica – Sistema de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecária: Jullyele Hubner Costa – CRB6/2972

---

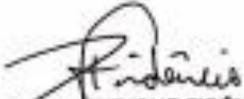
CRISTINA CHAVES ALVES PEREIRA

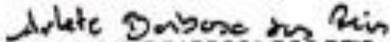
**Catálise heterogênea para a obtenção de biodiesel de babaçu  
(*Attalea vitrivir*) da Região da Bacia do Rio Pandeiros - MG.**

Dissertação apresentada ao  
MESTRADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS,  
nível de MESTRADO como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Orientador (a): Prof. Dr. Paulo  
Henrique Fidêncio

Data da aprovação : 07/08/2019

  
Prof. Dr. PAULO HENRIQUE FIDÊNCIO - UFVJM

  
Prof. Dr.ª ARLETE BARBOSA DOS REIS - UFVJM

  
Prof. Dr.ª SÔNIA RIBEIRO ARRUDAS - UNIMONTES

DIAMANTINA

Dedicatória: À minha sobrinha e afilhada Maria Luisa.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecer primeiramente a Deus,

Aos meus pais Djair e Edilene que sempre me incentivaram e abriram mãos dos seus sonhos em prol dos meus,

À minha irmã Heloiza por toda a ajuda nos trabalhos acadêmicos,

À minha irmã Julia por sempre me fazer acreditar nos meus sonhos,

Ao meu cunhado Elenísio que sempre vibrou com as minhas conquistas,

À minha avó Elenízia por todo carinho,

Ao meu orientador Paulo Fidêncio por todo o ensinamento e paciência,

Às minhas parceiras de laboratório Bárbara e Priscylla,

Ao meu amigo Lucas por todo o companheirismo na vida acadêmica,

Ao professor Luiz Carlos Couto que sempre auxiliou para o andamento da pesquisa.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. Madre Tereza de Calcutá.

## RESUMO

Neste trabalho buscou-se a produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu, ao se empregar catálise heterogênea por meio do processo de transesterificação via rota metílica, em seguida foi realizada uma caracterização físico química do óleo utilizado e do biodiesel produzido. O óleo de babaçu, *Attalea vitrivir*, foi coletado na região da Bacia do Rio Pandeiros, para a catálise heterogênea foi utilizado CaO. A proporção de óleo:álcool e a temperatura de calcinação do catalisador foram testadas em variadas condições com o intuito de otimizar a produção de ésteres. O óxido de cálcio foi testado em diferentes temperaturas de calcinação por 4 horas: 1000° C, 800° C, 600° C e 200° C. As razões molares óleo/álcool adotadas foram: 1:100, 1:30 e 1:20. Os resultados revelam que a reação com 800°C de temperatura de calcinação de CaO e razão molar óleo:álcool de 1:100 foi a mais eficiente, com 99,89% de conversão.

**Palavras-chave:** Transesterificação. Babaçu. Catálise heterogênea.

## ABSTRACT

In this work, the production of biodiesel from babaçu oil was used, by heterogeneous catalysis through the transesterification process via the methyl route. The *Attalea* babassu oil was collected in the region of the Pandeiros River Basin, for heterogeneous catalysis CaO was used. The ratio of oil: alcohol and the calcination temperature of the catalyst were tested under various conditions in intention to optimize ester production. Calcium oxide was tested at different calcination temperatures for 4 hours: 1000 ° C, 800 ° C, 600 ° C and 200 ° C. The oil / alcohol molar ratios were: 1: 100, 1:30 and 1:20. The results show that the reaction with 800 ° C calcination temperature of CaO and molar ratio of oil: alcohol of 1: 100 was the most efficient, with approximately 100% conversion.

**Keywords:** Transesterification. Babassu. Heterogeneous catalysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fornecimento de energia por combustível.....	16
Figura 2: Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil em maio/2019.....	22
Figura 3: Palmeiras de babaçu .....	24
Figura 4: Fruto do babaçu. ....	24
Figura 5: Produção de biodiesel por transesterificação.....	27
Figura 6: Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	27
Figura 7: Viscosímetro Brookfield modelo DVII. ....	34
Figura 8: Relação do teor de ésteres com as variáveis combinadas.....	40
Figura 9: Relação do teor de ésteres de acordo cada variável.....	40
Figura 10: Porcentagem de ésteres com proporção óleo:álcool 1:100.....	43
Figura 11: Porcentagem de ésteres com proporção óleo:álcool 1:30.....	43
Figura 12: Porcentagem de ésteres com proporção óleo:álcool 1:20.....	44
Figura 13: Difração de raios X do óxido de cálcio .....	45
Figura 14: Difratogramas de CaO.....	46
Figura 15: a) CaO calcinado a 1000°C, b) CaO calcinado a 8000°C, c) CaO calcinado a 600°C, d) CaO calcinado a 200°C.....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificação do Biodiesel .....	18
Tabela 2: Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil. ....	20
Tabela 3: Principais ésteres do biodiesel e seus pontos de ebulição. ....	21
Tabela 4: Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu (%). ....	25
Tabela 5: Comparação entre os diferentes tipos de catálise envolvidos na produção de biodiesel. ....	30
Tabela 6: Caracterização físico-química do óleo de babaçu. ....	37
Tabela 7: Parâmetros reacionais da reação de transesterificação utilizando 8% de catalisador, tempo de reação de 3 h e temperatura de 100°C. ....	39
Tabela 8: Caracterização físico-química do biodiesel de babaçu. ....	41
Tabela 9: Tipos de ésteres presentes no biodiesel de babaçu. ....	42

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	15
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	15
<b>4.1 Biocombustíveis</b> .....	16
<i>4.1.1 Biodiesel</i> .....	17
<b>4.2 Fontes para a produção de biodiesel</b> .....	21
<i>4.2.1 Óleo de Babaçu</i> .....	23
<b>4.3 Técnicas de obtenção de biodiesel</b> .....	25
<i>4.3.1 Reações de Transesterificação</i> .....	26
<b>4.4 Catálise</b> .....	28
<i>4.4.1 Catálise Heterogênea</i> .....	29
<b>5 METODOLOGIA</b> .....	31
<b>5.1 Obtenção do óleo de babaçu</b> .....	31
<b>5.2 Caracterização físico-química do óleo e biodiesel de babaçu</b> .....	31
<i>5.2.1 Índice de acidez</i> .....	31
<i>5.2.2 Índice de saponificação</i> .....	32
<i>5.2.3 Índice de peróxido</i> .....	33
<i>5.2.4 Densidade</i> .....	33
<i>5.2.5 Viscosidade dinâmica e cinemática</i> .....	34
<b>5.3 Obtenção do biodiesel de babaçu</b> .....	34
<b>5.4 Determinação do teor de ésteres metílicos</b> .....	35
<b>5.5 Caracterização do catalisador</b> .....	35
<i>5.5.1 Difração de raio X (DRX)</i> .....	35
<i>5.5.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)</i> .....	36
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
<b>6.1 Caracterização do óleo de babaçu</b> .....	37
<b>6.2 Produção do biodiesel de babaçu</b> .....	39
<b>6.3 Caracterização do biodiesel de babaçu</b> .....	41
<i>6.3.1 Caracterização físico-química do biodiesel de babaçu</i> .....	41
<i>6.3.2 Análise Cromatográfica</i> .....	42
<b>6.4 Caracterização do catalisador</b> .....	45

<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	49
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	50
<b>APÊNDICES</b> .....	59
<b>APÊNDICE A – Resultados das Análises Cromatográficas</b> .....	59
<b>APÊNDICE B – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do óxido de cálcio</b> .....	69

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de combustíveis fósseis implica em uma maior poluição ambiental e intensificação da emissão de dióxido de carbono, responsável pelo efeito estufa. Nesse contexto, os combustíveis alternativos, provenientes de fontes renováveis, se mostram menos agressivos ao meio ambiente, mas precisam de incentivo e valorização.

O Brasil tem grande diversidade de plantas oleaginosas, como buriti, babaçu, macaúba, girassol e soja bem adaptada a vários biomas (GUERRA; FUCHS, 2010). Dentre esses biomas, o Cerrado representa grande potencial extrativista, com diversas espécies oleaginosas com potencial para uso industrial. As palmeiras da família *Arecaceae* apresentam boa adaptabilidade ao bioma do Cerrado e despertam interesse econômico por suas propriedades (AQUINO *et al.*, 2012).

O biodiesel oriundo de fontes oleaginosas se apresenta como um combustível sustentável, usado em qualquer veículo com motor diesel. A substituição do óleo diesel por esse combustível progrediu muito nos últimos tempos, no entanto, ainda se enfrenta outra questão: competição entre combustíveis renováveis e o setor de alimentos.

Nos Estados Unidos e no Brasil a maior parte do biodiesel produzido advém da soja, um produto muito consolidado na indústria alimentícia. No entanto, vale ressaltar que outras fontes oleaginosas podem fornecer matéria prima para a produção do biodiesel, que além de apresentarem um maior rendimento de óleo não competem com o setor alimentício. Por isso, pesquisas na área de produção de biodiesel se fazem tão importantes, pois além de melhorar o processo produtivo, o que torna o produto mais acessível financeiramente, estudos em que se utiliza uma matéria prima diferente da soja evita o confronto com o ramo de alimentos.

A flora brasileira se apresenta muito diversificada devido à grande extensão territorial do país, em razão disso, há vários recursos que se pode aproveitar e implementar em estudos científicos e na indústria. No Brasil existem diversas espécies vegetais que permitem a extração de óleos, considerada uma das matérias-primas essenciais para a produção de biocombustível (GOULART, 2014).

A bacia hidrográfica do Pandeiros, localizada no norte do Estado de Minas Gerais, possui palmeiras nativas que possibilitam a extração de óleo. Essa bacia envolve os municípios

de Januária, Bonito de Minas e Cônego Marinho e se transformou em Área de Proteção Ambiental devido à importância ecológica que representa (BETHONICO, 2009).

Tais palmáceas nativas, como a palmeira de babaçu, se apresenta como exemplo de planta de onde se obtém óleo e, por isso, possuem um grande potencial para a produção de biodiesel. O óleo de babaçu detém aspectos importantes para produção de biodiesel, a reação de transesterificação ocorre mais facilmente e cria um combustível com excelentes características físico-químicas (LIMA *et.al*, 2007). Nesse viés, aproveitar dos recursos provenientes dessas plantas nativas para produção de biocombustível, além de fortalecer uma medida sustentável, fomenta o crescimento socioeconômico na região.

A catálise heterogênea denota inúmeras vantagens em relação a homogênea, porém, atualmente, a última se tornou a mais utilizada para a produção de biodiesel. Na catálise em meio homogêneo há uma grande complexidade no processo de separação do produto final, o que afeta significativamente o rendimento da reação, além disso, existem restrições quanto à qualidade dos óleos que se enquadram nesse tipo de catálise (MA e HANNA, 1999). Os catalisadores heterogêneos têm potencial para produzir biodiesel por meio de processos mais limpos e eficientes, uma vez que se dispensam os complexos processos de purificação para remoção de resíduos do catalisador, além de, na maioria dos casos, não ocasionar a formação de sabões, o que dá ao produto final um maior grau de pureza (DOMINGOS, 2010).

O presente trabalho tem como foco colaborar para o desenvolvimento de processos de produção de biocombustíveis mais limpos e eficientes ao valer-se de recursos já existentes na natureza, como o babaçu, e, ao mesmo tempo, demonstrar o comportamento desses óleos na produção de biodiesel por meio da catálise heterogênea.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Obter biodiesel a partir do óleo de babaçu, ao se empregar catálise heterogênea por meio do processo de transesterificação via rota metílica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

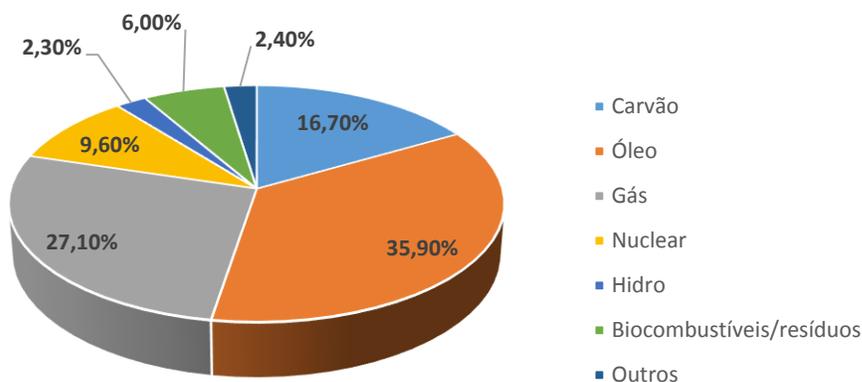
- Sintetizar os ésteres metílicos a partir do óleo de babaçu, através de reação de transesterificação via catálise heterogênea;
- Determinar o teor de ésteres dos produtos obtidos da reação de transesterificação.
- Determinar a melhor temperatura de calcinação do catalisador para emprego na transesterificação;

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Biocombustíveis

O crescimento populacional, o incentivo ao consumo e o desenvolvimento de novas tecnologias acarretaram uma maior demanda de energia. A sociedade depende muito de fontes fósseis para atender essa necessidade, tais como o óleo, o gás e o carvão que, em conjunto, suprem quase toda a demanda global energética, já que energias renováveis e nuclear ainda contribuem muito pouco (ASIF e MUNEERR, 2007). De acordo com a *International Energy Agency* (IEA, 2017) mais de 70% da energia mundial provém de combustíveis fósseis, como mostra a Figura 1.

**Figura 1:** Fornecimento de energia por combustível



Fonte: Adaptado da IEA (2017).

Os combustíveis fósseis se definem como fontes não renováveis, ou seja, possuem uma quantidade limitada e, também causam graves impactos ambientais, tais como o aquecimento global, as chuvas ácidas, destruição da camada de ozônio, destruição de florestas e poluição do ar (DOMINGOS, 2010). Nesse sentido, a produção de energia renovável e limpa ganha destaque, por isso os biocombustíveis se mostram cada vez mais procurados como uma alternativa para substituir os produtos advindos do petróleo, visto que reduzem significativamente a emissão de dióxido de carbono na atmosfera.

Os biocombustíveis provenientes de biomassas, como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica, podem gerar energia a partir de sua queima e podem ser utilizados de forma isolada ou misturada aos combustíveis fósseis (GOMES, 2016). Os resíduos orgânicos também servem como matérias primas para a produção dessa energia, o que pode ampliar ainda mais a capacidade de arrefecimento dos impactos ambientais.

#### **4.1.1 Biodiesel**

O biodiesel se mostra atrativo por causa dos benefícios ambientais, uma vez que se define como um combustível de queima limpa, proveniente de fontes renováveis (GONZALEZ, 2012). Vários países, inclusive o Brasil, buscam dominar tecnologicamente esse biocombustível em nível agrônomico e industrial, tal fato pode provocar fortes impactos na economia e na política de inclusão brasileira (ABDALLA *et al.*, 2008).

As matérias primas que contenham triglicerídeos ou ácidos graxos na sua composição, geralmente encontrados em óleos vegetais, gordura animal, e óleos e gorduras residuais, podem gerar o biodiesel (ENCARNAÇÃO, 2008). Há vários modos e processos para transformar óleo em combustível, o processo de transesterificação se configura como a técnica mais viável (DEMIRBAS, 2005).

No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido advém da soja e normalmente se encontra misturado ao diesel petrolífero. A regulamentação do biodiesel fica a cargo da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), já a determinação das características físico-químicas fica a cargo da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A Tabela 1 apresenta a especificação do biodiesel, de acordo a Resolução da ANP N° 45, DE 25.8.2014, que se faz exigida para que o produto seja comercializado no Brasil.

**Tabela 1:** Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a	7148	1298	EN ISO
		900	14065	4052	3675
					-
					EN ISO
					12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO
					3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO
					12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN ISO
					12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO
					3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO
					3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO
					20846
					EN ISO
					20884

<b>Sódio + Potássio, máx.</b>	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
<b>Cálcio + Magnésio, máx.</b>	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
<b>Fósforo, máx.</b>	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
<b>Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.</b>	-	1	14359	130	EN ISO 2160
<b>Número Cetano (5)</b>	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
<b>Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.</b>	°C	(7)	14747	6371	EN 116
<b>Índice de acidez, máx.</b>	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
			-	-	(8)
<b>Glicerol livre, máx.</b>	% massa	0,02	15341 (8)	6584 (8)	EN 14105
			15771	-	(8)
			-		EN 14106
			-		(8)
<b>Glicerol total, máx. (9)</b>	% massa	0,25	15344	6584 (8)	EN 14105
			15908	-	(8)
<b>Metanol e/ou Etanol, máx.</b>	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
					(8)
<b>Índice de Iodo</b>	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
					(8)

<b>Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)</b>	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)
---	---	---	---	---	-----------------------------

Fonte: Adaptado ANP (2014).

A Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005 inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira, o que determinou que a partir de janeiro de 2008 seria obrigatório o uso do B2, ou seja, a adição de 2% de biodiesel ao petrodiesel em todo o território nacional. Ao longo dos anos esse percentual se ampliou e atualmente se apresenta com 10%, ou seja, B10 (Tabela 2).

**Tabela 2:** Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.

<b>MÊS/ANO</b>	<b>PERCENTUAL</b>
<b>2003</b>	Facultativo
<b>Janeiro/2008</b>	2%
<b>Julho/2008</b>	3%
<b>Julho/2009</b>	4%
<b>Janeiro/2010</b>	5%
<b>Agosto/2014</b>	6%
<b>Novembro/2014</b>	7%
<b>Março/2017</b>	8%
<b>Março/2018</b>	10%

Fonte: Adaptado da ANP (2019).

A química do biodiesel se define como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa com propriedades bem similares ao diesel mineral (BERNARDO, 2010) e os tipos de ésteres presentes vão depender do tipo de óleo utilizado. Os ésteres graxos mais importantes do biodiesel estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Principais ésteres do biodiesel e seus pontos de ebulição.

<b>Éster de Ácido</b>	<b>NC: NI*</b>	<b>Metílico</b>	<b>Etílico</b>
<b>Caprílico</b>	08:00	193°C	208,5°C
<b>Cáprico</b>	10:00	224°C	243-5°C
<b>Láurico</b>	12:00	266°C	163°C
<b>Mirístico</b>	14:00	295°C	295°C
<b>Palmítico</b>	16:00	415-8°C	191°C
<b>Esteárico</b>	18:00	442-3°C	199°C
<b>Oléico</b>	18:01	218,5°C	216-7°C
<b>Linoleico</b>	18:02	270-5°C	270-5°C
<b>Linolênico</b>	18:03	174°C	174°C
<b>Erúcido</b>	22:01	221-2°C	221-2°C

Fonte: Adaptado de KNOTHE *et al.* (2011).

\*NC= número de carbono; NI= número de insaturações

A glicerina subproduto da reação de transesterificação também tem aplicações industriais, além disso, há vários estudos sobre novas formas de se empregar esse produto. Nesse aspecto, o fato de agregar valor ao que se tornaria resíduo torna a produção de biodiesel mais economicamente viável.

O incentivo ao consumo de biodiesel beneficia não somente a área social e ambiental, como também, a econômica, uma vez que, impulsiona a criação de empregos e o aumento de renda das pessoas (SANTOS, 2008). O desenvolvimento da agroindústria, promovido pelo biodiesel, viabiliza a fixação das famílias no campo e fomenta o fortalecimento sustentável da agricultura familiar, o que diminui a dependência externa de petróleo e estimula uma balança comercial positiva, bem como favorece à indústria nacional de bens e serviços (SANTOS, 2008).

#### **4.2 Fontes para a produção de biodiesel**

Algumas fontes oleaginosas se destacam como a principal matéria-prima para produzir biodiesel. O óleo para fabricação desse biocombustível pode advir de diversos vegetais como soja, mamona, canola, algodão, palma, girassol, amendoim, pinhão-mansão, babaçu, entre outras e ainda os de origem animal, tais como sebo bovino, óleo de peixe, banha de porco e gordura de frango (CEOLIM, 2013).

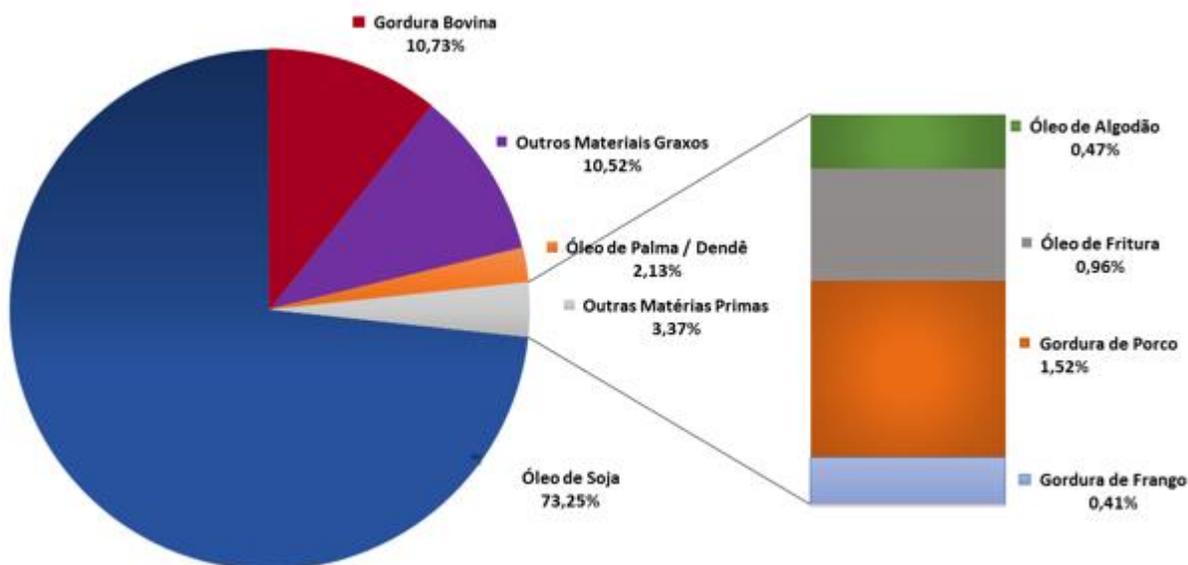
Os óleos e os resíduos gordurosos, adquiridos por meio do processamento doméstico, comercial e industrial também se caracterizam como matéria-prima (PARENTE, 2003). As

características físicas e químicas do biodiesel se mostram bem análogas, independente da fonte oleaginosa (PARENTE,2003).

Os óleos vegetais se consolidaram como a biomassa mais empregada nos programas de energia renovável, uma vez que promovem a geração descentralizada de energia e incentiva a agricultura familiar, tal fato melhora as condições de vida em regiões carentes, destaca as potencialidades regionais e fornece alternativas a problemas econômicos e socioambientais (RAMOS *et al.*, 2003). A matéria-prima com maior potencial para biocombustíveis varia muito de acordo com o clima, a geografia e a economia de cada região. No Brasil, por exemplo, a soja, o dendê, o algodão, o babaçu e a palma se mostram mais abundantes, já na Alemanha, se destaca o óleo de colza. (FERRARI; SCABIO; OLIVEIRA, 2005 e ENCARNAÇÃO, 2008).

Segundo o Boletim Mensal do Biodiesel da ANP, em maio de 2019, a soja correspondeu por mais de 70% do biodiesel produzido, isso demonstra que outras variedades de oleaginosas ainda são pouco exploradas. A Figura 2 mostra as principais matérias-primas aplicadas no biodiesel.

**Figura 2:** Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil em maio/2019.



Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel da ANP (2019).

Nesse contexto, evidencia-se a necessidade de explorar outras fontes oleaginosas para a produção de biodiesel, muitas outras plantas (inclusive as nativas) se mostram com um grande

potencial energético. A soja se apresenta como a principal devido ao fato de já ter um cultivo consolidado, no entanto concorre fortemente com a indústria alimentícia.

#### **4.2.1 Óleo de Babaçu**

A palmeira de babaçu (*Attalea sp.*) tem origem brasileira, e se apresenta como uma planta típica da região de transição entre o cerrado, a mata amazônica e o semiárido nordestino brasileiro, e serve como base de sobrevivência para muitas comunidades (MACHADO; CHAVES; ANTONIASSE, 2006). Essa planta, considerada um dos principais recursos extrativistas do Brasil, teve e ainda tem uma grande importância social, econômica e cultural em uma extensa área geográfica do país (ARAÚJO, 2008).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2009) essa planta abrange cerca de 13 a 18 milhões de hectares, em 279 municípios situados em 11 estados. Os babaçueiros brasileiros concentram-se nas regiões Nordeste, Norte e Centro-Oeste, nesse contexto destaca-se Minas Gerais, na região Sudeste, o único estado fora das regiões citadas que possui área expressiva coberta com babaçu (EMBRAPA, 1984).

O fruto do babaçu é um coco de aproximadamente 8 a 15 cm de comprimento e 5 a 7 cm de largura, de forma ligeiramente oval e pesa em torno de 200g, com a seguinte composição percentual em peso: 11% de epicarpo, 23% de mesocarpo, 59% de endocarpo e 7% de amêndoa (ARAÚJO, 2008 e SOLER; MUTO; VITALI, 2007). A primeira camada possui muitas fibras, a segunda camada se mostra rica em amido, o endocarpo muito resistente utiliza-se como lenha em alguns setores da indústria (CONAB, 2017). As amêndoas contêm de 60 a 68 % de óleo e em condições mais favoráveis de crescimento podem alcançar 72% (SANTOS, 2008). Historicamente, a economia do babaçu baseia-se no aproveitamento das amêndoas, ricas em óleo láurico, normalmente secas ao ar possuem em torno de 4% de umidade, esse fator não interfere na qualidade da matéria-prima (EMBRAPA, 2008 e SOLER; MUTO; VITALI, 2007). As Figuras 3 e 4 mostram as palmeiras e o fruto do babaçu, respectivamente.

**Figura 3:** Palmeiras de babaçu



Fonte: Portal Macaúba (2018).

**Figura 4:** Fruto do babaçu.



Fonte: EMBRAPA (2018).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017) em 2016 foram produzidas 61.390 toneladas de amêndoas de babaçu. O óleo extraído aplica-se em diversos processos de fabricação, abastece principalmente o mercado interno, indústrias do Sul e Sudeste, e somente uma pequena parte da produção se destina ao mercado externo, geralmente para utilização nas indústrias de cosméticos e produtos de limpeza (CONAB, 2017). Na

alimentação o uso se mostra restrito, uma vez que não concorre em qualidade nutricional com outros óleos, como o de soja e girassol (SOLER; MUTO; VITALI, 2007).

O óleo de babaçu contém propriedades importantes para produção de biodiesel, sendo composto predominantemente por ácido láurico, o que facilita a reação de transesterificação, uma vez que, esse ácido tem uma cadeia curta, gerando um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA *et.al.*, 2007). A Tabela 4 mostra a composição química dos ácidos graxos do óleo do coco de babaçu.

**Tabela 4:** Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu (%).

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>AMÊNDOA</b>
<b>Ácido Caprílico</b>	6,8
<b>Ácido Cáprico</b>	6,3
<b>Ácido Láurico</b>	41
<b>Ácido Mirístico</b>	16,2
<b>Ácido Palmítico</b>	9,4
<b>Ácido Esteárico</b>	3,4
<b>Ácido Oleico</b>	14,2
<b>Ácido Linoleico</b>	2,5
<b>Ácidos Saturados</b>	83,3
<b>Ácidos Insaturados</b>	16,7

Fonte: Adaptado CETEC (1983).

A pesquisa com babaçu somente tem visibilidade no Brasil em momentos de crise dos combustíveis fósseis, quando a crise se ameniza não há uma continuidade (ARAÚJO, 2008). Houveram iniciativas nas décadas de 1980 e 90 do INEB (Instituto Estadual do Babaçu) e da EMBRAPA, quando criou o Programa Nacional de Pesquisa de Babaçu em 1982, no entanto extinguiu-se o programa sem que houvesse tempo hábil para avançar no desenvolvimento das tecnologias (ARAÚJO, 2008).

#### **4.3 Técnicas de obtenção de biodiesel**

Há vários processos que pode se aplicar para a transformação dos triglicerídeos em ésteres, como transesterificação, esterificação, hidroesterificação, e craqueamento térmico (ENCARNAÇÃO, 2008).

A hidroesterificação se apresenta como a mais moderna, as matérias primas convertem-se totalmente em biodiesel, inclusive as de baixa qualidade com altos índices de acidez e umidade (SANTOS *et.al*, 2015). No entanto, uma unidade de hidroesterificação exige um alto investimento inicial e ainda há poucos estudos científicos sobre essa alternativa (ENCARNAÇÃO, 2008 e SANTOS *et.al*, 2015).

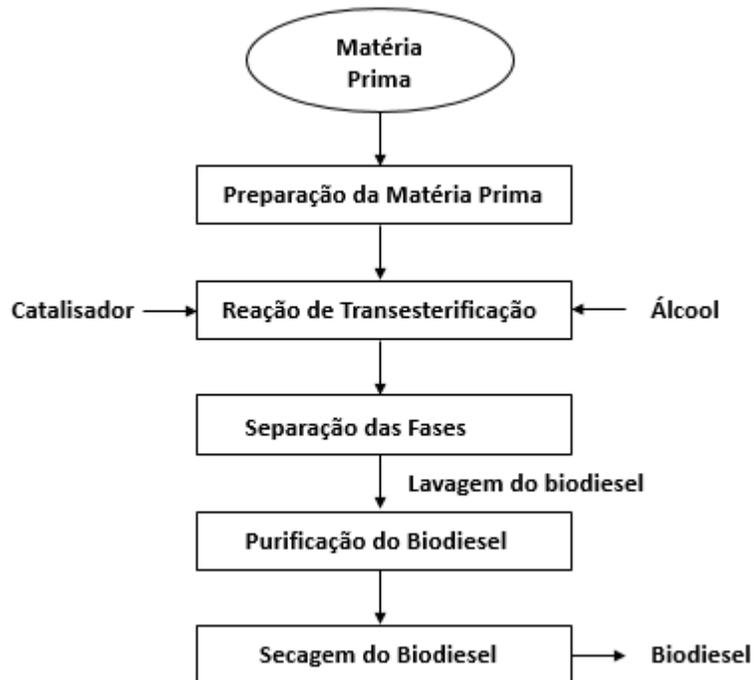
O craqueamento térmico ou pirólise consiste na quebra de moléculas grandes (triglicerídeos) em moléculas menores (hidrocarbonetos), essa degradação ocorre devido as altas temperaturas (JARDINE; BARROS, 2018). Porém, o produto final se apresenta levemente ácido, uma vez que possui compostos oxigenados (SUAREZ *et.al*, 2007).

A esterificação envolve a reação entre álcoois com ácidos carboxílicos, com formação de éster e água. A diferença para a transesterificação está na matéria prima, na esterificação emprega-se os ácidos graxos ao invés de triglicerídeos (ENCARNAÇÃO, 2008). A reação de transesterificação se mostra a mais utilizada na produção de biodiesel, e nesse processo os óleos reagem com um álcool por meio de um catalisador e ao final da reação se obtêm biodiesel e glicerol.

#### ***4.3.1 Reações de Transesterificação***

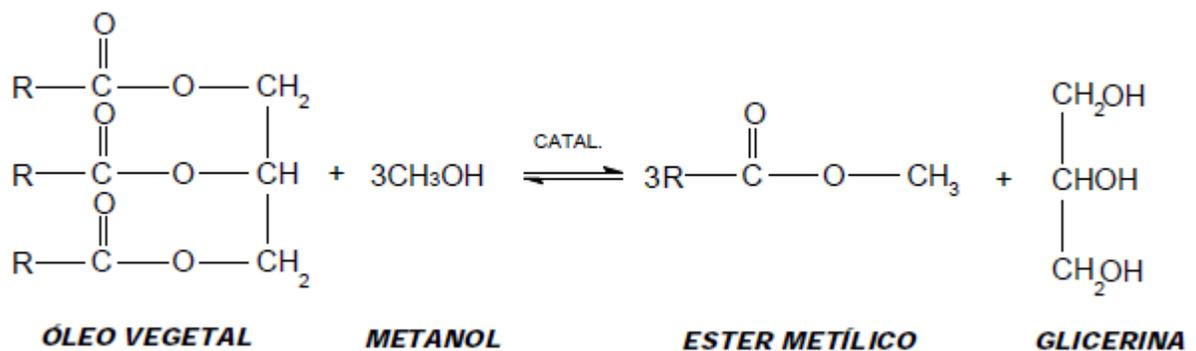
A produção de biodiesel por meio da transesterificação se constitui em várias etapas: a preparação da matéria prima, a reação, a separação de fases, a recuperação do álcool e purificação dos ésteres e da glicerina (PARENTE, 2003). A Figura 5 apresenta como a produção de biodiesel ocorre quando se aplica a transesterificação.

**Figura 5: Produção de biodiesel por transesterificação**



Na reação de transesterificação, os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais reagem com o metanol ou etanol na presença de um catalisador, o que forma ésteres metílicos ou etílicos, que constitui o biodiesel e como subproduto, o glicerol. Nesse processo uma molécula de triglicerídeos reage com três moléculas de álcool para produzir consecutivamente diglicerídeos, monoglicerídeos e, por fim, glicerol e três moléculas de éster monoalquílicos (BERNARDO, 2010). A Figura 6 mostra a reação de transesterificação com metanol.

**Figura 6:** Reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: SANTOS (2008).

Na visão estequiométrica, para que ocorra uma transesterificação completa, se faz necessário uma razão molar de 1:3 de triglicerídeo para o álcool, porém, na prática, precisa-se de uma razão molar óleo/álcool maior para conseguir obter mais ésteres (GONZALEZ, 2012). A reação de transesterificação possui reversibilidade, por isso, o álcool adicionado em excesso serve para deslocar o equilíbrio para um máximo de rendimento de biodiesel e formar uma fase separada do glicerol (ENCARNAÇÃO, 2008).

Outros fatores também influenciam a reação de transesterificação: o tempo de reação, o tipo de álcool, o tipo de óleo vegetal e a quantidade e o tipo de catalisador (SANTOS, 2008). O tempo se mostra importante pois por se tratar de um processo reversível, o equilíbrio reacional da transesterificação pode ocorrer em tempos variáveis (SANTOS, 2008).

O metanol, álcool mais utilizado, possui características físicas e químicas, como cadeia carbônica curta e polaridade, que consegue reagir mais rapidamente com os triglicerídeos dos óleos vegetais quando comparado com o etanol (MA e HANNA, 1999). No entanto, ressalta-se que o metanol provém de fontes fósseis e o etanol advém de fontes renováveis, além de possuir menor toxicidade. A presença de um catalisador na produção de biodiesel se faz fundamental, uma vez que somente por meio da catálise que se consegue obter um bom rendimento de ésteres, além de diminuir o tempo de reação.

#### **4.4 Catálise**

Para que os processos químicos se tornem viáveis industrialmente eles precisam ter rapidez, com a adição de um catalisador isso pode ser facilmente alcançado (PEREIRA, 2016). Na transesterificação um catalisador se mostra fundamental para aumentar a taxa de reação, por isso, a catálise se apresenta de maneira tão importante na produção de biodiesel (ZANETTE, 2010).

A adição de um catalisador, substância química, diminui a barreira de ativação e fornece um caminho alternativo que permite que a reação ocorra em maior velocidade e menor temperatura (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012). Os catalisadores aceleram uma reação, mas não mudam a composição do produto final, ou seja, não se consomem no processo.

A catálise se mostra como um processo cíclico, em que o catalisador facilita a conversão dos reagentes no produto esperado e ao final, geralmente, ele se regenera e pode ser

aplicado em um novo ciclo catalítico (HAGEN, 2006 e PEREIRA, 2016). “O processo considerado ideal deveria não desativar nem consumir o catalisador, que ao mesmo tempo deveria ser fator determinante para eliminar a necessidade de numerosas etapas de purificação dos produtos finais” (DOMINGOS, 2010).

De acordo com Zanette (2010), os tipos de catálise que podem se empregar na produção de biodiesel se delimitam em homogênea, heterogênea e enzimática. Cada uma delas possuem vantagens e desvantagens, no entanto, destaca-se a homogênea como a mais aplicada industrialmente.

#### ***4.4.1 Catálise Heterogênea***

A catálise heterogênea acarreta uma transformação química em que o catalisador se apresenta em fase diferente dos reagentes e dos produtos (PEREIRA, 2016). A aplicação desse tipo de catálise na produção de biodiesel poderia solucionar os problemas que ocorrem com a catálise homogênea (CEOLIM, 2013).

A separação do produto final dos catalisadores heterogêneos se mostra mais fácil quando comparada a homogênea, pois não se mostra necessário submeter à mistura a processos de refinação muito caros (SAMPAIO, 2008). Essa recuperação do catalisador se mostra mais simples devido à mistura sólido-líquido (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009). O fato de ser mais simples essa separação faz com que os produtos tenham um elevado grau de pureza (DOMINGOS, 2010). A Tabela 5 faz uma comparação entre a catálise homogênea e heterogênea.

**Tabela 5:** Comparação entre os diferentes tipos de catálise envolvidos na produção de biodiesel.

<b>Parâmetros</b>	<b>Catálise Homogênea</b>	<b>Catálise Heterogênea</b>
Velocidade da reação	Rápida e elevada conversão	Conversão moderada
Catalisador após reação	Catalisador não pode ser recuperado, deve ser neutralizado	Pode ser recuperado
Presença de água ou ácidos graxos livres	Sensível	Não sensível
Reutilização do catalisador	Não é possível	Possível
Custo	Comparativamente caro	Potencialmente mais barato

Fonte: Adaptado de BERNARDO (2010).

Há vários catalisadores heterogêneos que apresentam bom desempenho para a produção de biodiesel, entre eles temos: zeólitas, óxidos inorgânicos e sais inorgânicos. Segundo Dabdoub, Bronzel e Rampinm (2009), para que os catalisadores heterogêneos sejam economicamente competitivos se faz necessário que este catalisador seja muito eficiente a temperaturas abaixo de 120 °C e no máximo 2 a 3 kg/cm<sup>2</sup> de pressão.

Entre os catalisadores sólidos, o óxido de cálcio (CaO) é um dos mais bem estudados, devido à sua alta basicidade, menor solubilidade e fácil manuseio (YOOSUK et al., 2010). Além da elevada atividade catalítica, a durabilidade e facilidade de separação do produto e reutilização do catalisador (KOUZU et al., 2008).

O óxido de cálcio se define como um óxido alcalino terroso, que pode ser obtido a partir do calcário ou do hidróxido de cálcio, matérias primas consideradas de baixo valor comercial, tal fator faz com que o CaO tenha um baixo custo de produção (KOUZU e HIDAKA, 2012).

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Obtenção do óleo de babaçu

O fruto de babaçu foi coletado em populações nativas localizadas nos municípios de Januária e Bonito de Minas, Norte de Minas Gerais. As sementes para a retirada do óleo foram extraídas por pessoas da comunidade, que fazem desta atividade um complemento da renda familiar, denominadas as quebradeiras de coco, grupo comum em regiões de babaçuais. Extraiu-se o óleo pelo método de extração a frio por meio de prensagem com auxílio de uma prensa mecânica e depois centrifugado por 15 minutos a 3.500 rpm para separação das impurezas.

### 5.2 Caracterização físico-química do óleo e biodiesel de babaçu

As propriedades físico-químicas analisadas estão entre as especificações exigidas pelos órgãos competentes para averiguar a qualidade do óleo e biodiesel. No Brasil, ainda não há regulamentação para o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, contudo, a determinação de alguns parâmetros se mostram importantes para a qualidade do produto final.

#### 5.2.1 Índice de acidez

O índice de acidez mostra a condição de conservação da amostra e se define como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama do óleo (IAL, 1985). Em um erlenmeyer de 125 mL adicionou-se cerca de 2,0 g da amostra com 25 mL de uma solução éter-álcool (2:1) v/v neutra e 2 gotas do indicador de fenolftaleína. Após solubilizar a amostra, foi feita a titulação com NaOH 0,1 mol/L contido em uma bureta de 25 mL.

Quando a coloração rósea se fez presente por mais de 30 segundos interrompeu-se a titulação. Observou-se o volume de NaOH gasto e posteriormente foram realizados os cálculos de acordo com a equação indicada por IAL (1985).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{P} \quad (1)$$

Em que  $v$  = volume (em mL) da solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação,  $f$  = o fator de correção da solução de hidróxido de sódio,  $P$  = o peso da amostra (em g),  $5,61 = 5,61$  é o resultado de  $0,1 \times 56,1$  referentes a concentração teórica do NaOH e a massa molar do KOH (que também pode ser utilizado no lugar do NaOH).

### 5.2.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação refere-se ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de óleo. Quanto maior este índice, mais catalisador interage na reação paralela de saponificação, o que interfere no rendimento da reação.

Para a determinação inicialmente realizou-se a metodologia com a amostra branca. Adicionou-se 50 mL de uma solução alcoólica de KOH 4% (m/v) em um balão volumétrico de fundo redondo de 250 mL, submetido a agitação constante durante 1 hora, sob aquecimento a uma temperatura de 70 °C e ligado um condensador de refluxo vertical.

Após 1 hora no aquecimento e sob o refluxo, a solução ficou em repouso até atingir a temperatura ambiente de 25 °C, acrescentado em seguida 1 mL do indicador de fenolftaleína. Por fim realizou-se a titulação com a solução de HCl 0,5 mol/L previamente preparada e inserida em uma bureta de 25 mL.

Quando houve o desaparecimento da cor rósea encerrou-se a titulação. Cerca de 4g da amostra foi adicionado juntamente com os 50 mL da solução alcoólica de KOH 4% (m/v) e repetido todo o método seguido no branco. A equação abaixo apresenta como os cálculos procederam.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,06 \times f \times (B-A)}{P} \quad (2)$$

Em que  $f$  = fator de correção da solução de HCl 0,5M,  $B$  = volume (em mL) gasto na titulação do branco,  $A$  = volume (em mL) gasto na titulação da amostra,  $P$  = massa (em g) da amostra e 28,06 refere-se a 0,5 mol de KOH;.

### 5.2.3 Índice de peróxido

O teor de peróxido mostra o grau de oxidação do óleo. A determinação desse índice consistiu em pesar cerca de 5 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL, e nele adicionado 30 mL de uma solução de ácido acético- clorofórmio 3:2 (v/v) com agitação até a dissolução da amostra. Em seguida adicionou-se 0,5 mL de uma solução de saturada de iodeto de potássio no meio, deixando-a sob o abrigo da luz por 1 minuto. Logo em seguida, acrescentou-se 30 mL de água destilada e feita a titulação com tiosulfato de sódio 0,05M, em constante agitação, até a coloração amarela quase desaparecer.

Quando a cor amarela estava quase desaparecendo, adicionou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora 1% m/v e continuou a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Uma prova em branco foi preparada seguindo a mesma metodologia. A equação a seguir mostra como ocorreu a realização dos cálculos de acordo Lutz (1985).

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{P} \quad (3)$$

Em que A = volume (em mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,05M gasto na titulação da amostra; B= volume (em mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,05M gasto na titulação do branco; M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio; f= fator de correção de tiosulfato de sódio; P = massa (em g) da amostra.

Em que A = volume (em mL) da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1N gasto na titulação da amostra; B= volume (em mL) da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1N gasto na titulação do branco; N= normalidade da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; f= fator de correção de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; P = massa (em g) da amostra.

### 5.2.4 Densidade

Para a determinação de densidade utilizou-se um picnômetro, frasco de vidro cujo volume deve ser calibrado de acordo com o peso da água pura no mesmo recipiente.

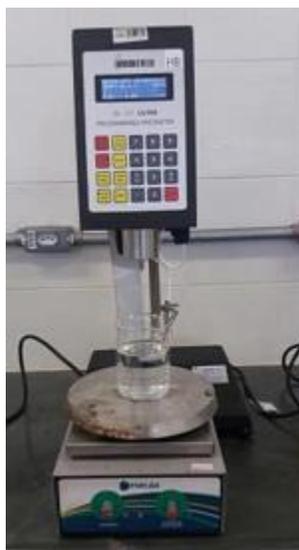
A densidade é o quociente entre a massa e volume, conforme a expressão:

$$\text{Densidade} = \frac{m}{V} \quad (4)$$

### 5.2.5 Viscosidade dinâmica e cinemática

A determinação da viscosidade nos óleos vegetais se mostra importante, uma vez que limita aplicabilidade da matéria-prima (MELO, 2010). A viscosidade dinâmica foi obtida usando um viscosímetro, marca Brookfield, modelo DVIII, sob temperatura de 40°C.

**Figura 7:** Viscosímetro Brookfield modelo DVII.



A viscosidade cinemática foi determinada a partir da seguinte equação:

$$\text{Viscosidade cinemática} = \frac{\mu}{\rho} \quad (5)$$

Em que  $\mu$  = viscosidade dinâmica a 40°C e  $\rho$  = densidade.

### 5.3 Obtenção do biodiesel de babaçu

O biodiesel foi sintetizado via transesterificação metílica por meio de catálise heterogênea com o óxido de cálcio (CaO). As reações foram conduzidas em sistema de refluxo com manta de aquecimento e agitação magnética por 3 horas. O percentual de catalisador utilizado foi de 8% em função da massa de óleo, com temperatura de reação 60°C.

A proporção de óleo:álcool e a temperatura de calcinação do catalisador foram testadas em variadas condições com o intuito de otimizar a produção de ésteres. O óxido de cálcio foi testado em diferentes temperaturas de calcinação por 4 horas: 1000° C, 800° C, 600° C e 200° C. As razões molares óleo/álcool adotadas foram: 1:100, 1:30 e 1:20.

As reações foram feitas em triplicata e acompanhadas de hora em hora por meio de cromatografia em camada delgada para verificar a formação de ésteres. O solvente utilizado para eluição na cromatografia foi uma mistura de acetato de etila/hexano na proporção de 3:1 (v/v) e iodo para revelação das placas.

Após o término de cada reação, a amostra foi filtrada a vácuo para retirar o catalisador, em seguida colocada em um funil de separação e lavada três vezes com água quente para a remoção do metanol e glicerol. Posteriormente passou por um processo de secagem com sulfato de magnésio anidro (MgSO<sub>4</sub>).

#### **5.4 Determinação do teor de ésteres metílicos**

As amostras de ésteres metílicos foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás HP7820A equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna Supelcowax10 (Supelco) 30mm x 0,20mm x 0,20µm com gradiente de temperatura: 80°C, 1min, 10°C/min até 240°C; injetor (split de 1/20) a 250°C e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (6 mL/min). Software de aquisição de dados: OPENLAB (Agilent). O cálculo do teor de ésteres seguiu a Norma nº 14103 do Comitê Europeu para Padronizações.

#### **5.5 Caracterização do catalisador**

##### **5.5.1 Difração de raio X (DRX)**

Os espectros de difração de raios X foram gerados a partir do óxido de cálcio calcinado em diferentes temperaturas, ou seja, quatro espectros referentes ao CaO após o tratamento térmico a 1000°C, 800°C, 600°C e 200°C por 4 horas. Para tal, foi utilizado um difratômetro de raios -X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, empregando radiação CuK $\alpha$  com comprimento 39 de onda ( $\lambda$ ) de 1,54056 Å (40 kV e 30 mA), e velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>, no intervalo de  $2\theta = 20 - 80^\circ$ .

### ***5.5.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)***

As amostras do catalisador (óxido de cálcio) em diferentes temperaturas de calcinação, foram avaliadas por microscopia eletrônica por varredura, a fim de observar modificações morfológicas durante o processo. As fotomicrografias de MEV foram geradas em microscópio eletrônico de varredura da HITACHI (modelo TM-3000). As amostras foram fixadas em suportes próprios (stub) com fita dupla face e analisados com ampliação de 1000x.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do óleo de babaçu

Como mencionado anteriormente no Brasil ainda não há regulamentação para os aspectos físico-químico dos óleos e gorduras para a produção de biodiesel. A Resolução nº270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005) determina alguns parâmetros para óleos e gorduras vegetais usados para o consumo humano. A tabela 6 mostra os valores encontrados de algumas propriedades do óleo estudado.

**Tabela 5:** Caracterização físico-química do óleo de babaçu.

Parâmetros	Óleo de babaçu	ANVISA (2005)
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	2,61 ± 0,04	Máximo 4,0
Índice de peróxido (meq/Kg óleo)	1,89 ± 0,03	Máximo 15
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	192,7 ± 0,01	-
Densidade, 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,924 ± 0,03	-
Viscosidade dinâmica, 40°C (mPa.s)	37,0	-
Viscosidade cinemática, 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	40,04	-

O índice de acidez e o índice de peróxido se mostram essenciais para determinar a qualidade em óleos e gorduras (FERREIRA *et al.*, 2006). De acordo o estabelecido, o óleo de babaçu utilizado no estudo se encontra dentro do limite.

O índice de acidez revela o teor de ácidos graxos livres, esses por sua vez são responsáveis pela formação de sabões em meio básico, o que interfere na separação do biodiesel do glicerol e no rendimento. Luz, *et al.* (2011) encontrou um resultado de 3,75, Oliveira, *et al.* (2013) um valor de 3,31, ambos com o óleo bruto de babaçu, Santos (2008) utilizou o óleo de babaçu clarificado e obteve um índice de 1,26. Assim percebe-se que o valor encontrado neste estudo foi menor quando comparados aos outros óleos brutos e maior quando se leva em consideração o óleo que já passou por um tratamento.

O óleo de coco babaçu apresentou um índice de peróxido de 1,89 meq/Kg óleo, o que indica uma baixa deterioração oxidativa, pois nos óleos brutos este índice não deve ultrapassar o valor de 15 meq/Kg óleo de amostra. Santos (2008) encontrou um valor de 1,14 meq/Kg óleo

para o óleo clarificado, assim percebe-se uma pequena diferença entre valores entre o óleo bruto com o que já passou por algum tipo de refinamento.

Com relação ao índice de saponificação, a norma *Internacional Codex Alimentarius* (CODEX, 2017) para o óleo de babaçu adota a faixa de 245 a 256 mg KOH/g óleo, o valor encontrado nesse estudo está abaixo, outros pesquisadores também obtiveram valores menores do que o padrão para o óleo bruto. Oliveira, *et al.* (2013) apontou um valor de 207 mg KOH/g óleo, Sales, *et al.* (2013) mostrou um índice por volta de 217,14 mg KOH/g óleo. Essas variações podem estar atribuídas às características particulares de cada óleo, como a espécie e a região de cultivo (Costa, *et al.*, 2015).

Índices de saponificação altos indicam maiores quantidades de grupos carboxílicos na composição química da amostra, devido a este fato o consumo de catalisador tende a ser maior, uma vez que esse interage mais facilmente com os ácidos graxos (Costa, *et al.* 2015). O resultado encontrado neste trabalho em relação ao teste de saponificação foi relativamente baixo o que aponta uma predominância de triacilgliceróis esterificados.

A viscosidade caracteriza-se como a resistência interna oferecida ao movimento relativo de um fluído, o estudo dessa propriedade em óleos vegetais se faz essencial para o controle de qualidade, avaliação sensorial e compreensão da estrutura desses materiais (CANCIAM, 2010). Santos (2008) encontrou uma viscosidade cinemática de 30,10 mm<sup>2</sup>/s para o óleo de babaçu clarificado, Mouzinho (2007) com o óleo semi-refinado encontrou um valor de 30,27 mm<sup>2</sup>/s. O resultado encontrado nesse estudo, 40,04 mm<sup>2</sup>/s, se apresenta mais elevado do que outras pesquisas, no entanto deve-se considerar que foi empregado o óleo bruto.

## 6.2 Produção do biodiesel de babaçu

Os resultados revelam que a reação com 800°C de temperatura de calcinação de CaO e razão molar óleo:álcool de 1:100 foi a mais eficiente, com 99,89 de conversão. A proporção de óleo:álcool de 1:30 com temperatura de calcinação de 800°C também apresentou uma boa conversão de 94%. A tabela 7 mostra os valores encontrados de acordo as condições reacionais.

**Tabela 6:** Parâmetros reacionais da reação de transesterificação utilizando 8% de catalisador, tempo de reação de 3 h e temperatura de 100°C.

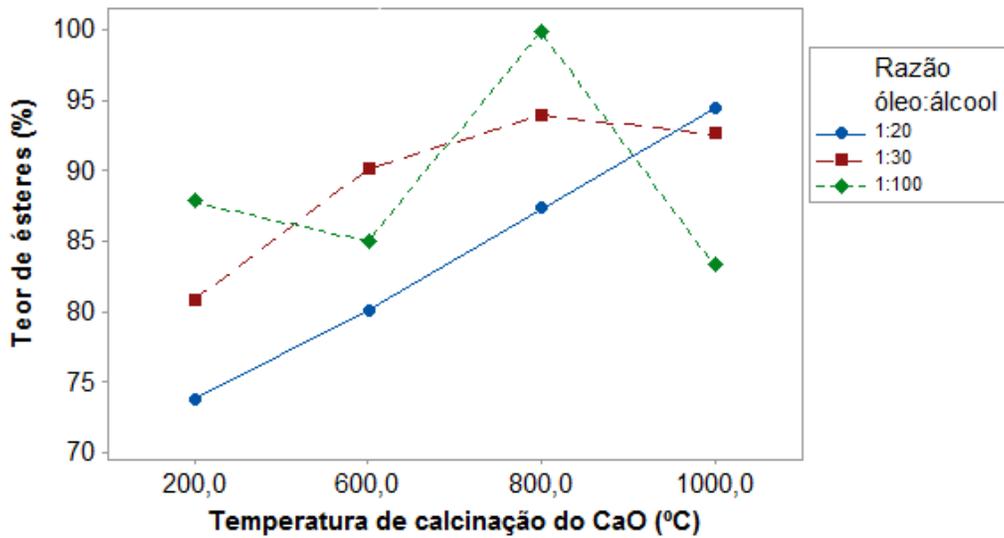
Amostras	Parâmetros		
	Temperatura de calcinação do CaO	Razão molar óleo:methanol	Porcentagem de ésteres (%)
1	1000°C	1:100	83,22
2	1000°C	1:30	92,58
3	1000°C	1:20	94,43
4	<b>800°C</b>	<b>1:100</b>	<b>99,89</b>
5	800°C	1:30	93,93
6	800°C	1:20	87,3
7	600°C	1:100	84,97
8	600°C	1:30	90,1
9	600°C	1:20	79,99
10	200°C	1:100	87,76
11	200°C	1:30	80,75
12	200°C	1:20	73,69

Tais resultados mostram o quanto o óleo de babaçu possui potencial para a produção de biodiesel. A Resolução N° 45 de 25 de agosto de 2014 da ANP, que determina uma conversão de no mínimo 96,5%. Mouzinho (2007) obteve uma conversão de 97,93% com o catalisador Ba(OH)<sub>2</sub> e de 96,5% com o CaO, ambos com 3 horas de reação e 1% de catalisador. Urioste, *et al.* (2008) alcançou 97,43% em 72 horas por meio da catálise enzimática com uso do álcool butanol. Lima, *et al.* (2007) teve um rendimento de 71,8% quando se usou o metanol e 62,2% com o etanol, ambos por meio de catalisador homogêneo. Assim percebe-se como a catálise heterogênea se mostra eficiente para a produção de biodiesel.

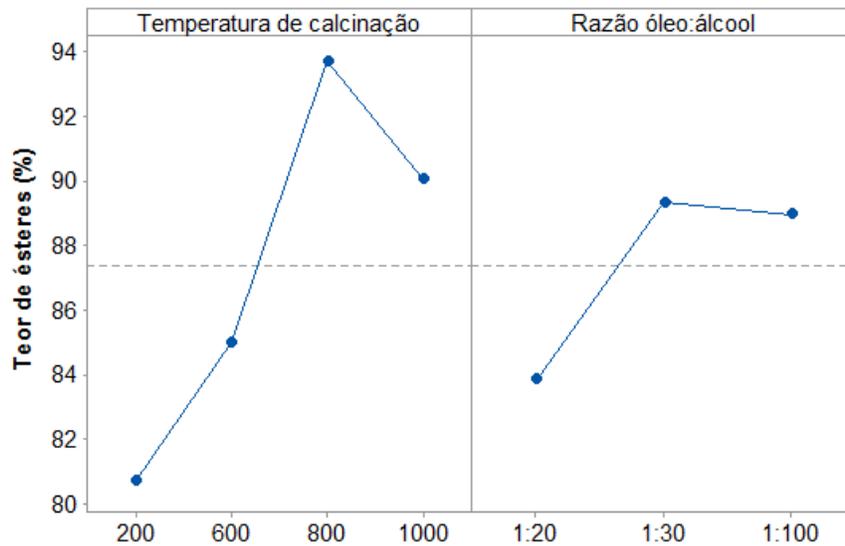
As condições de reações, como dito anteriormente, tiveram duas variáveis a temperatura de calcinação do catalisador e a proporção óleo:álcool. O tempo de reação (3 horas), a

quantidade de catalisador em relação ao óleo (8%) e a temperatura de reação (60° C) não sofreram alterações. As figuras 7 e 8 mostram a relação das variáveis estudadas com o teor de ésteres.

**Figura 8:** Relação do teor de ésteres com as variáveis combinadas.



**Figura 9:** Relação do teor de ésteres de acordo cada variável.



Como mostra as figuras a razão óleo:álcool de 1:20 apresentou crescimento no teor de ésteres de acordo com o aumento da temperatura de calcinação do catalisador, no entanto não

atingiu um teor de conversão maior que 94,43%. Ao analisar somente proporção 1:30 verifica-se que nessa condição obteve-se boas conversões, com uma média maior do que a apresentada na razão 1:100.

Nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorreu também alta no teor de ésteres, tal fator provavelmente está ligado a mudanças na estrutura e na morfologia do CaO. Na temperatura de 1000°C, por ser muito elevada, ocorreu a diminuição do teor de ésteres, uma vez que, quanto maior a temperatura mais profundas as mudanças no calcinado, o que deve ter afetado a atividade catalítica do óxido de cálcio. A média das reações em que o CaO foi calcinado a 800°C apresentou um maior teor de ésteres do que as outras temperaturas estudadas.

### 6.3 Caracterização do biodiesel de babaçu

#### 6.3.1 Caracterização físico-química do biodiesel de babaçu

Os resultados encontrados para os parâmetros utilizados para averiguar a qualidade do biodiesel produzido estão na Tabela 8. As normas estabelecidas pela Resolução N° 45 de 25 de agosto de 2014 da ANP determina alguns limites para que o biodiesel esteja dentro do padrão. Observa-se que as propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de babaçu encontram-se dentro do estabelecido.

**Tabela 7:** Caracterização físico-química do biodiesel de babaçu.

Parâmetros	Biodiesel de babaçu	ANP (2008)
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	0,49 ± 0,01	0,5
Índice de peróxido (meq/Kg óleo)	2,05 ± 0,01	-
Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)	205,7 ± 0,05	-
Densidade, 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	894 ± 0,03	850-900
Viscosidade dinâmica, 40°C (mPa.s)	3,0	-
Viscosidade cinemática, 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	3,36	3,0-6,0

Lima, *et al.* (2007) usou o óleo de babaçu refinado e encontrou um índice de acidez de 0,224 mg KOH/g óleo e Santos (2008) com o óleo clarificado teve um resultado de 0,10. Outros

estudos apontam valores menores do que o obtido nesse trabalho, no entanto, o resultado também se enquadra dentro da norma.

O índice de peróxido e de saponificação do biodiesel não são padronizados pela ANP, no entanto os números encontrados nesse estudo para o biodiesel de babaçu encontram-se no intervalo de valores encontrados por outros autores. Oliveira, *et al.* (2015) obteve um índice de peróxido de 1,78 meq/Kg óleo, com o biodiesel de pequi e Silva (2011) constatou um valor de 3,09 meq/Kg óleo no biodiesel de óleo de soja residual.

Oliveira, *et al.* (2012) teve um índice de saponificação de 190,73 mg KOH/g com o biodiesel de moringa e Espíndola, Araújo e Moraes (2014) obtiveram 203,05 mg KOH/g e 200,49 mg KOH/g, para o biodiesel de pinhão manso e de óleo residual respectivamente. O índice de 205,7 mg KOH/g para o biodiesel de babaçu aproxima-se aos outros estudos. A viscosidade cinemática, 3,36 mm<sup>2</sup>/s, encontra-se dentro do limite estabelecido pela ANP e em concordância com outros autores. Santos (2008), obteve 3,07 mm<sup>2</sup>/s e Lima, *et al.* (2007) encontrou um valor de 4,0 mm<sup>2</sup>/s.

### 6.3.2 Análise Cromatográfica

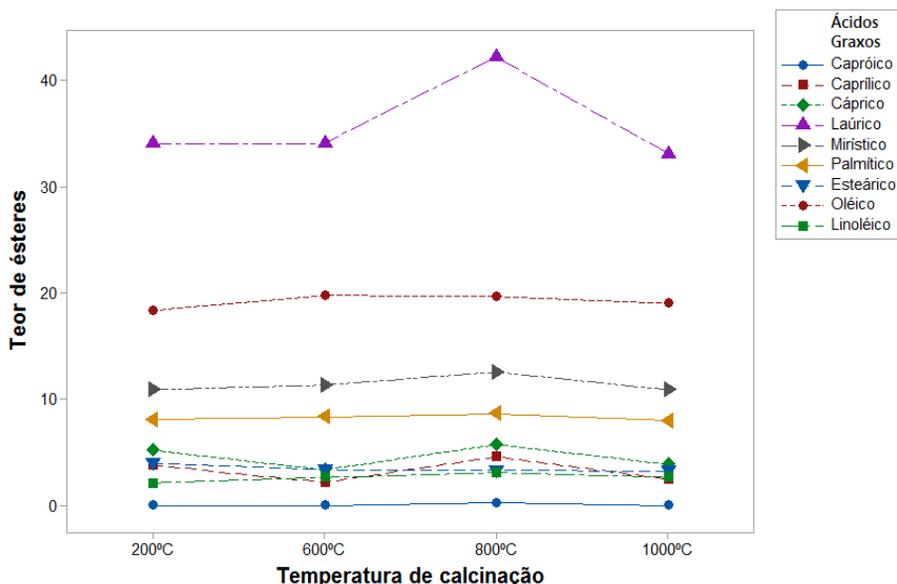
Os cromatogramas das amostras, de biodiesel de babaçu, demonstraram que os ésteres encontrados correspondiam aos ácidos graxos que compõem o óleo de babaçu. A tabela 9 mostra os ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel.

**Tabela 8:** Tipos de ésteres presentes no biodiesel de babaçu

<u>Ésteres de Ácidos Graxos</u>
Capróico
Caprílico
Cáprico
Laúrico
Mirístico
Palmítico
Estearico
Oléico
Linoléico

Por meio dessa análise também percebe-se o comportamento de cada éster de acordo as variáveis reacionais, ou seja, como foi o rendimento dos ácidos graxos de acordo a variação da proporção óleo:álcool e da temperatura de calcinação do catalisador. As figuras a seguir mostram o teor de éster para cada tipo de ácido graxo de acordo as variáveis (Figura 9, Figura 10 e Figura 11).

**Figura 10: Porcentagem de ésteres com proporção óleo:álcool 1:100**



**Figura 11: Porcentagem de ésteres com proporção óleo:álcool 1:30**

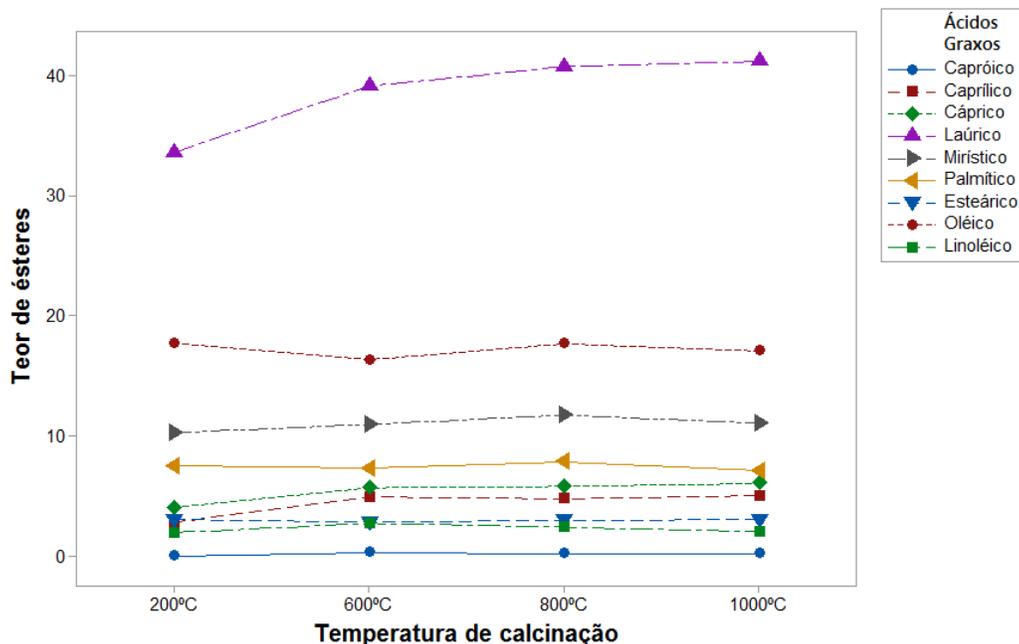
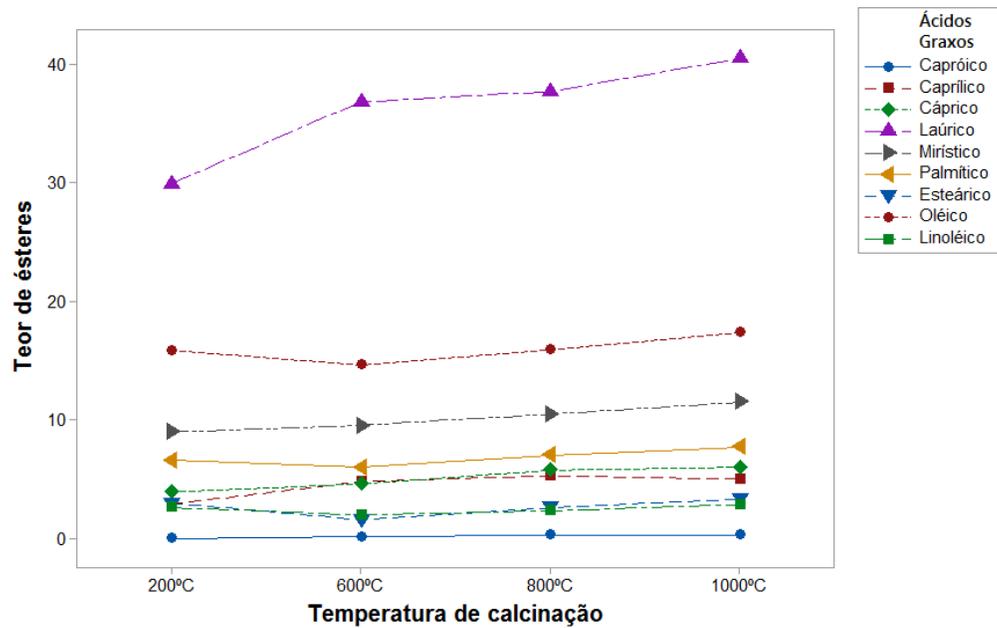


Figura 12: Porcentagem de ésteres com proporção óleo:álcool 1:20

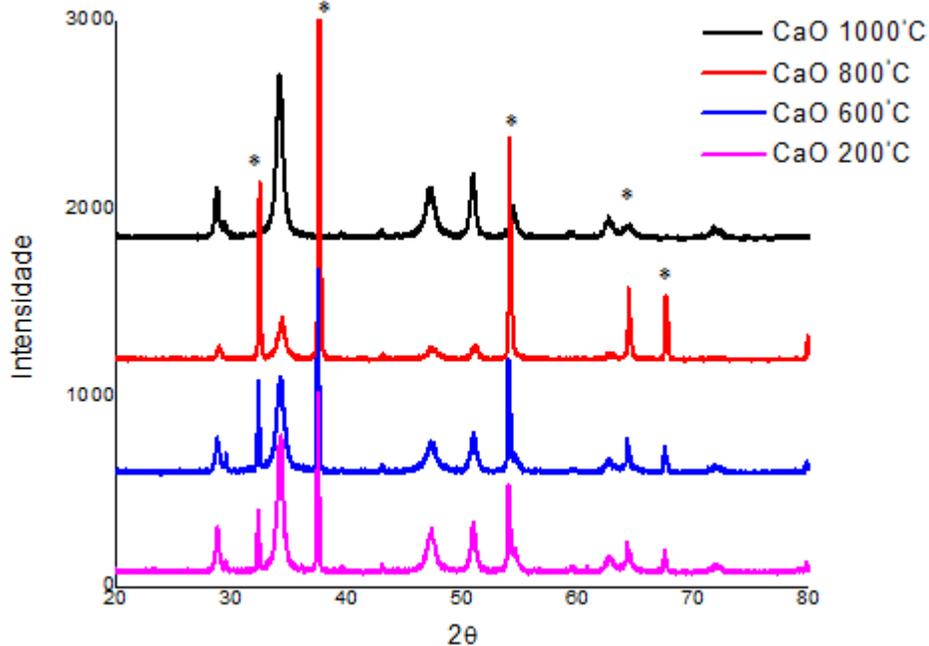


Observa-se a predominância de ésteres dos ácidos graxos láurico e mirístico, ambos saturados, tal fator indica que o biodiesel deve possuir uma estabilidade oxidativa, uma vez que a estabilidade a oxidação é menor quando há mais quantidade de ésteres insaturados. O teor de ésteres encontrados para cada tipo de ácido graxo já era esperado, pois o óleo de babaçu é composto por aproximadamente 41%, 16% e 14% de ácido láurico, mirístico e oléico, respectivamente.

## 6.4 Caracterização do catalisador

O óxido de cálcio passou por um tratamento térmico para ativação dos seus sítios ativos e com isso obter um maior teor de ésteres. A Figura 13 mostra os difratogramas do CaO em diferentes temperaturas de calcinação.

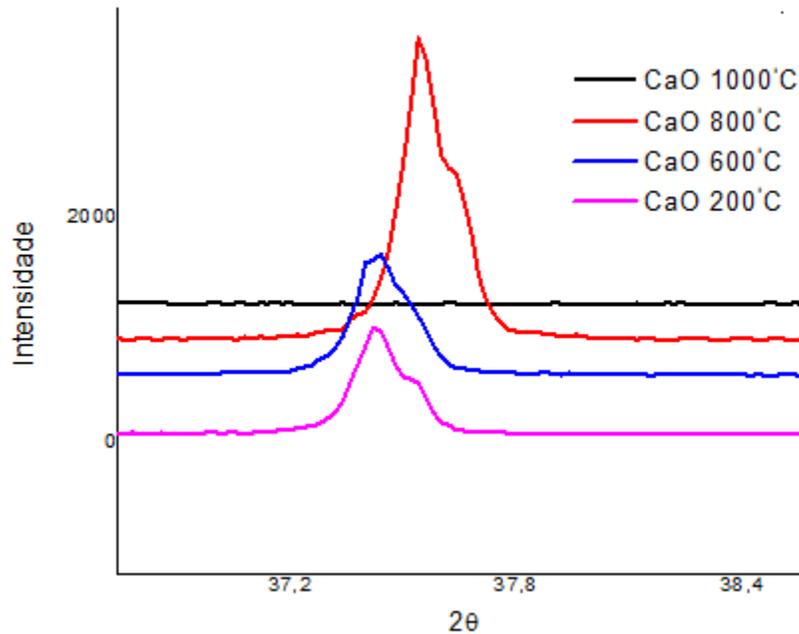
Figura 13: Difração de raios X do óxido de cálcio



Os picos sinalizados (\*) indicam a presença de CaO, os outros picos ocorrem devido a exposição ao ar, por mais adequada que seja o armazenamento do material, há uma interação do óxido de cálcio com a umidade do ar, convertendo-o em hidróxido de cálcio. Percebe-se que na temperatura de calcinação de 1000°C não há o pico que indica a presença de CaO, tal fato indica que ocorreu uma modificação na estrutura cristalina do material, o que afeta a atividade catalítica.

Ao aproximar o difratograma em um dos ângulos que indicam a presença de óxido de cálcio, percebe-se a diferença entre a largura dos picos. A Figura 14 mostra os difratogramas de CaO no ângulo em torno de 37,5.

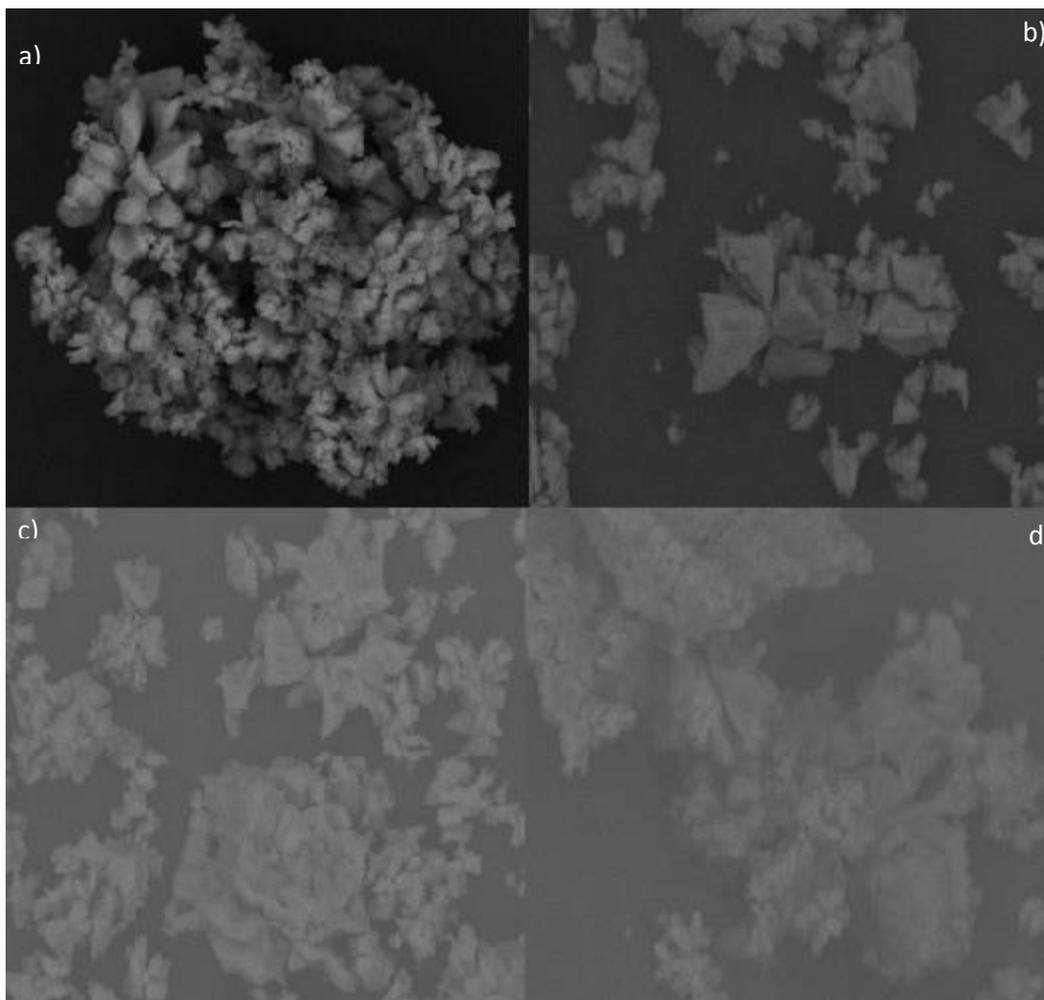
Figura 14: Difratogramas de CaO



A partir dessa Figura 14, nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação, ocorreu um aumento na largura dos picos. O alargamento ocorre quando há uma diminuição do tamanho dos cristais (YOUNG, 1993). O desempenho de um catalisador sólido está diretamente ligado à dimensão média dos cristais que o compõem. Quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior a área superficial, maior a dispersão, mais sítios ativos disponíveis e com isso melhor a performance do catalisador. Dessa forma, sabe-se que provavelmente o óxido de cálcio calcinado a 800°C teve um melhor desempenho devido a esse fator, porém quando submetido ao tratamento térmico de 1000°C, a atividade catalítica diminuiu, como mostrado na Tabela 7 e pelo desaparecimento do pico mostrado nos difratogramas das Figuras 13 e 14, assim o material teve mudanças na sua estrutura.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirma os resultados encontrados nos difratogramas. A Figura 15 mostra as imagens dos grãos de óxido de cálcio calcinados em diferentes temperaturas, todas as figuras estão com uma aproximação de 2500 vezes.

**Figura 15:** a) CaO calcinado a 1000°C, b) CaO calcinado a 800°C, c) CaO calcinado a 600°C, d) CaO calcinado a 200°C



Quando o óxido de cálcio passa por um tratamento térmico com uma temperatura muito elevada, as partículas desse material formam aglomerados de tamanho superior (SILVA, 2007). Observa-se na Figura 15 (a) o mesmo comportamento, os grãos são maiores do que os presentes na amostra de 800°C, além de apresentar uma deformação na estrutura, ou seja, não apresenta uma uniformidade como mostra a Figura 15 (b). A morfologia encontrada nesse estudo se assemelha à morfologia apresentada por RITCHIE e XU (1990) para o óxido de cálcio.

A Figura 15 (d) revela como as partículas estão grandes e não apresentam um formato tão cristalino na temperatura de 200°C. Na Figura 15 (c) já se percebe os grãos em tamanhos menores e com maior uniformidade, no entanto ainda há a presença de partículas grandes. Enfim, a Figura 15 (b) que mostra o CaO calcinado a 800°C, apresenta grãos menores do que

comparados às outras temperaturas e uma maior conformidade das partículas, com uma estrutura mais cristalina, isso justifica o fato de ter tido um melhor desempenho na obtenção de ésteres.

## 7. CONCLUSÃO

As análises físico-químicas do óleo bruto de babaçu demonstraram que esse produto possui boas propriedades para a produção de biodiesel, uma vez que se encontra em bom estado de conservação. Após a transesterificação confirmou-se tal prerrogativa.

A caracterização físico-química da amostra de biodiesel metílico indicou que o índice de acidez está dentro dos limites permitidos pela ANP. A produção de biodiesel do óleo de babaçu via catálise heterogênea se mostrou satisfatória com bons rendimentos de ésteres constatado pela cromatografia gasosa, 99,89%.

O óxido de cálcio demonstrou um bom desempenho catalítico para a conversão de triglicerídeos em ésteres monoalquílicos. Com o tratamento térmico do catalisador obteve-se a melhor temperatura de calcinação para a transesterificação, justificada pelos difratogramas (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que mostra os tamanhos das partículas.

Os bons valores encontrados na caracterização físico química do biodiesel e do óleo e os bons rendimentos de ésteres indicam o quanto esse óleo obtido de plantas nativas pode ser aproveitado como um biocombustível e o quanto pode-se agregar valor à matéria prima. Enfim, essa pesquisa alcançou o seu foco principal de obter um bom rendimento de ésteres a partir do óleo de babaçu por meio da catálise heterogênea, uma vez que ainda há poucos estudos sobre a produção de biodiesel com esse óleo por meio desse tipo de catálise.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. L.; FILHO, J. C. S.; DE GODOI, A. R., CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v. 37, Viçosa, 2008.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2014. **Resolução N° 45, DE 25 de agosto de 2014**. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso em: 10/05/2019.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2019. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 15/03/2019.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2019. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 15/03/2019.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde, 2005. **Resolução n° 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: < [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270\\_22\\_09\\_2005.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html)>. Acesso em: 19/03/2019.

AQUINO, J. S. et al. Refining of buriti oil (*Mauritia flexuosa*) originated from the Brazilian Cerrado: physicochemical, thermal-oxidative and nutritional implications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, SP, v. 23, p. 212–219, 2012.

ARAÚJO, E. C. E. Estado da arte e potencial do babaçu para a agroenergia. **In: Embrapa Meio-Norte-Artigo em anais de congresso**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5.; CLÍNICA TECNOLÓGICA EM BIODIESEL, 2., 2008, Lavras. Biodiesel: tecnologia limpa. Anais... Lavras: UFLA, 2008.

ASIF, M; MUNEEER, T. Energy Supply, Its Demand and Security Issues for Developed and Emerging Economies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Rev.*, 11(7), 1388-1413. 2007.

BERNARDO, J. R. M. **Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel**. 2010. Dissertação apresentada obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Lisboa, Portugal.

BETHONICO, M. M. Rio Pandeiros: Território e história de uma área de proteção ambiental no Norte de Minas Gerais. *Revista Acta Geográfica*. 2009.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União, Brasília, DF. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acesso em: 10/10/2018.

CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados. Publicatio UEPG–*Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharia*, v. 16, n. 1, p. 7-12, 2010.

CEOLIM, M. **Produção de catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos suportados em sílica para uso em reações de transesterificação**. 2013. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, Paraná.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex standard for named vegetable Oils: codexstan 210–1999. *Codex Alimentarius*, 2017. Disponível em: < [http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/it/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCODEX%2B210-1999%252FCXS\\_210e.pdf](http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/it/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCODEX%2B210-1999%252FCXS_210e.pdf)>. Acesso em: 17/03/2019.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim da Sociobiodiversidade** – v. 1, n.1 (2017- ). - Brasília, 2017.

COSTA, C. L.; FRANÇA, E. T. R.; SANTOS, D. S.; COSTA, M. C. P.; BARBOSA, M. C. L. do; NASCIMENTO, M. D. S. B. do; Caracterização físicoquímica de óleos fixos artesanais do coco babaçu (*Orbignya phalerata*) de regiões ecológicas do estado do Maranhão, Brasil. **Pesquisa em Foco**, São Luís, vol. 20, n. 1, p. 27-38. 2015.

DABDOUB, M. J; BRONZEL, J. L; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Revista Química Nova**, São Paulo v.32, 2009.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress Energ. Combust.** 31: 466–487; 2005.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química** v.4, Niterói, 2012.

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. 2010. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Estratégia tecnológica de uso sustentável do babaçu em comunidades tradicionais de quebradeiras de coco**. Brasília, 2008. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/>>. Acesso em: 04/04/2018.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1984. **Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa**. Brasília. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/>>. Acesso em: 04/04/2018.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2018. **Ciência desenvolve melhorias na fabricação de produtos de babaçu.** Disponível em: <<https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/33702498/ciencia-desenvolve-melhorias-na-fabricacao-de-produtos-de-babacu?link=agencia>>. Acesso em: 23/05/2018.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** 2008. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

ESPÍNDOLA, L. M.; ARAUJO, V. O.; MORAES, L. C. K. Análise comparativa do rendimento e das características físico-químicas do biodiesel produzido a partir de óleo residual de frituras e de pinhão manso. *Anais do enic*, n. 6, 2014.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Revista Química Nova*, São Paulo v.28, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, E. S.; SILVEIRA, C. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S. Caracterização físicoquímica da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* HBK). *Alimentos e Nutrição*, 2006, Araraquara, v. 17.

GOMES, P. H. O. **Avaliação do potencial da torta de buriti (*Mauritia Flexuosa* L.) para obtenção de bioetanol de segunda geração.** 2016. Dissertação apresentada à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, Minas Gerais.

GONZALEZ, S. L. **Produção contínua de biodiesel por Transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*acrocomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e Etanol supercrítico.** 2012. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina.

GOULART, S. M. **Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel**. 2014. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. *Rev Acad Ciênc Agrár Ambient*, Curitiba, v. 8, n. 1, p. 103-112, jan./mar. 2010.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2017. Pevs 2016: produção da silvicultura e da extração vegetal alcança R\$ 18,5 bilhões. Disponível em: < <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/16981-pevs-2016-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-alcanca-r-18-5-bilhoes/>>. Acesso em: 26/03/2018.

IEA- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics 2017**. 2017. Disponível em: < <https://webstore.iea.org/key-world-energy-statistics-2018> >. Acesso em: 10/01/2019.

JARDINE, J. G.; BARROS, T. D. Craqueamento. **Árvore do conhecimento, agroenergia**. 2018. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3wx8euqg.html> >. Acesso em: 16/12/2018.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. G.; KRAHL, J. RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Blucher, 2011.

KOUZU, Masato; HIDAKA, Jyu-suke. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review. *Fuel*, v. 93, p. 1-12, 2012.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, v.87, n.12, 2008.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B. da; SILVA, C. C. M. da; SANTOS, L. S. S. dos; SANTOS JR., J. R. dos; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. de. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Revista Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LUZ, D. A.; MACHADO, K. R. G.; PINHEIRO, R. S., MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Estudos físico-químicos do óleo de babaçu bruto (*orbignya phalerata mart.*) e de um subproduto da etapa de degomagem do processo de refino. *Cadernos de Pesquisa*, 18(3), 2011.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review1. *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15. 1999.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSE, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. *Revista Ceres*, 53(308):463-470, 2006.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais Visando a Produção de Biodiesel**. 2014. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Côco Babaçu**. Brasília: MMA, 2009.

MOUZINHO, A. M. C. **Production of biodiesel from the vegetal oil of babassu (martiniana orbignya) using heterogeneous catalyst commercials**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em QUIMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luis, Maranhão.

OLIVEIRA, C. D. J.; CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; MEIER, T. R. W.; TELEKEN, J. G. Comparação da variação do índice de peróxido e massa específica das misturas de ésteres a partir do óleo de pequi após diferentes tempos de fritura. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 4, 482-497, 2015.

OLIVEIRA, D. S.; XAVIER, D. S. F.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L.; OLIVEIRA, L. G. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de Moringa oleifera Lam. *Holos*, 1, 49-61, 2012.

OLIVEIRA, L. R.; NEVES, J. A.; SILVA, M. J. M. Avaliação da qualidade físico-química do óleo bruto da amêndoa de babaçu (Orbignya spp). *Comunicata Scientiae*, v. 4, n. 2, p. 161-167, 2013.

PARENTE, E. J. S. BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. **Fortaleza: techio**, v. 68, 2003.

PEREIRA, M. F. **Óxido de zinco dopado com aplicação para a produção de biodiesel**. 2016. Tese apresentada a Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.

Portal Macaúba. Disponível em: < <http://www.portalmacauba.com.br/> >. Acesso em: 20/03/2019.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotechnologia: Ciência e Desenvolvimento*. v. 31, p. 28-37, 2003.

RITCHIE, I. M.; XU, B-A. The kinetics of lime slaking. *Hydrometallurgy*, v. 23, n. 2-3, p. 377-396, 1990.

SAMPAIO, M. J. F. **Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea**. 2008. Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança. Bragança, São Paulo.

SANTOS, L. K.; CALERA, G. C.; STRINGACI, J. C. T.; VILAÇA, S. M.; VIVIANI, V. E.; FLUMIGNAN, D. L. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. *Revista Principia* v.28, João Pessoa, 2015.

SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. 2008. Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba.

SALES, J. S.; COSTA, C.L.; VIEIRA, I.R.S.; SANTOS, M.S.; SANTOS, D.S.; COSTA, M.C.P. Avaliação das propriedades físico-químicas do óleo de babaçu comercial e artesanal comercializado em são luís, maranhão, brasil. **In 53º Congresso Brasileiro de Química**. Realizado no Rio de Janeiro/RJ, de 14 a 18 de outubro de 2013.

SILVA, A. C. **Estudo e otimização da reação de hidratação do hidróxido de cálcio**. 2007. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Minas Gerais.

SILVA, T. A. R. D. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Química da UFU/UFMG/UFMS. Uberlândia, Minas Gerais.

SOLER, M.P.; MUTO, E.F.; VITALI, A.A. 2007. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 27: 717-722.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Revista Química Nova* v.30, 2007.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. *Quím. Nova* [online]. 2008, vol.31, n.2 [citado 2019-03-19], pp.407-412.

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; KRASAE, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresource Technology* v.101, n.10, 2010.

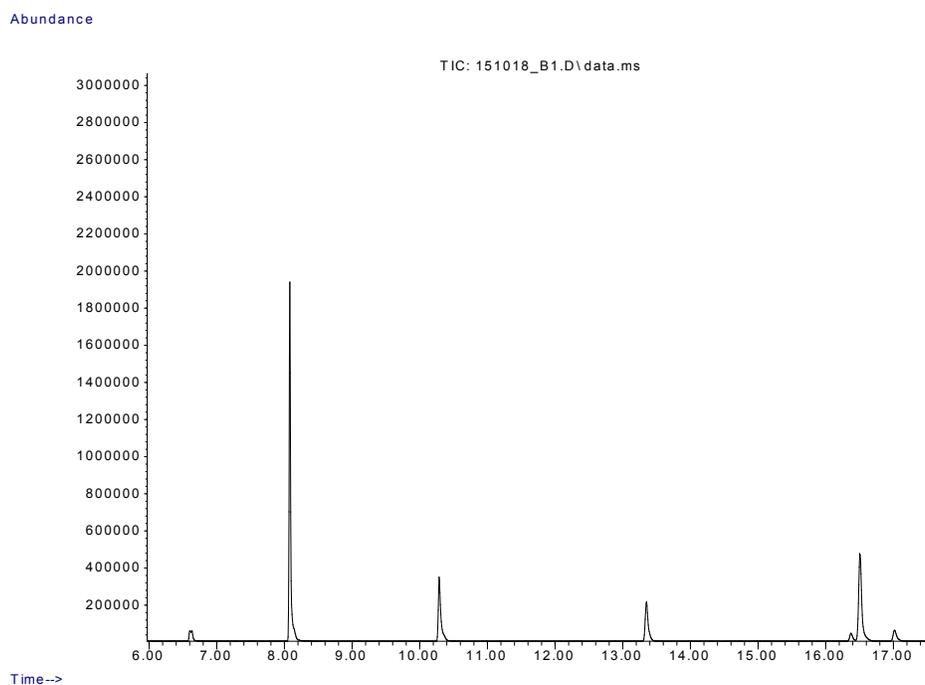
YOUNG, R. A. **The rietveld method**. International union of crystallography, 1993.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 2010. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE. Toledo, Paraná.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Resultados das Análises Cromatográficas

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 200°C, razão óleo:metanol 1:100

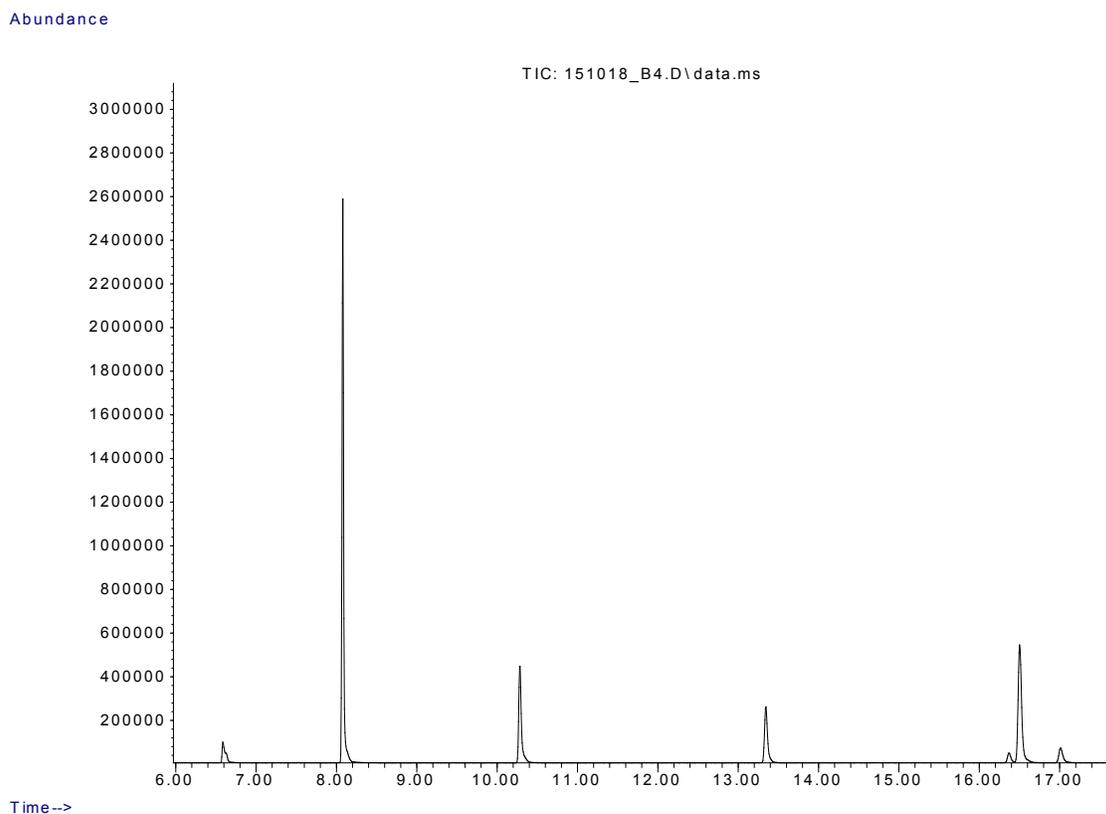


#### Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	1899062	2,87	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	30234696	45,65	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	9138237	13,80	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	6402127	9,67	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	1171310	1,77	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\square^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	15211236	22,97	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\square^9$	Ácido oleico
7	17.018	2178334	3,29	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 200°C, razão óleo:metanol 1:30

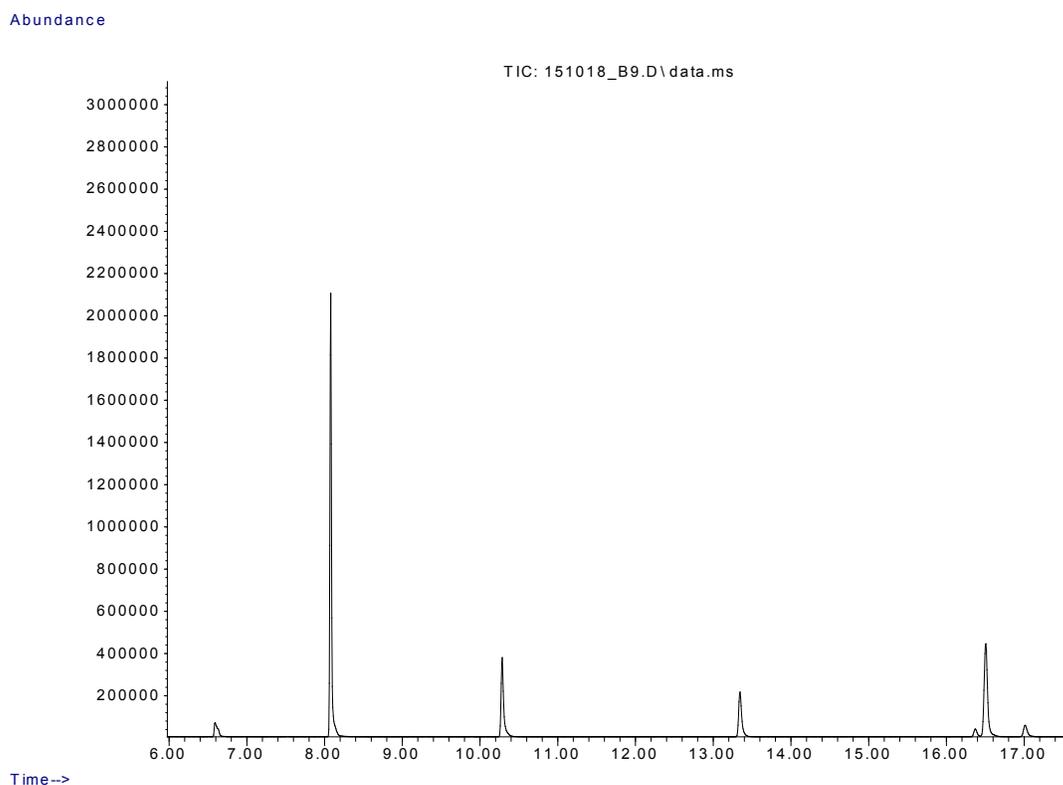


Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	2568713	3,39	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	36011094	47,58	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	10209873	13,49	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	6868375	9,08	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	1217667	1,61	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	16449226	21,73	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	2359047	3,12	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 200°C, razão óleo:metanol 1:20

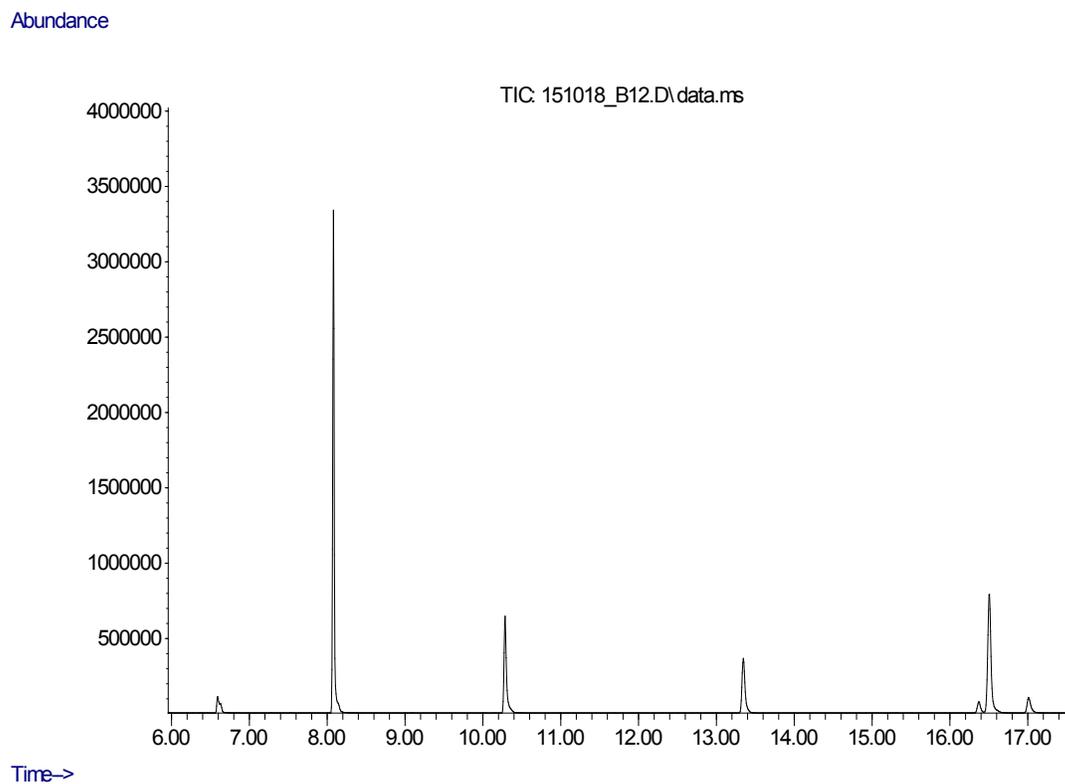


Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	1989162	3,13	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	30588720	48,12	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	8701132	13,69	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	5686128	8,95	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	1014519	1,60	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	13763867	21,65	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	1823614	2,87	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 600°C, razão óleo:metanol 1:100



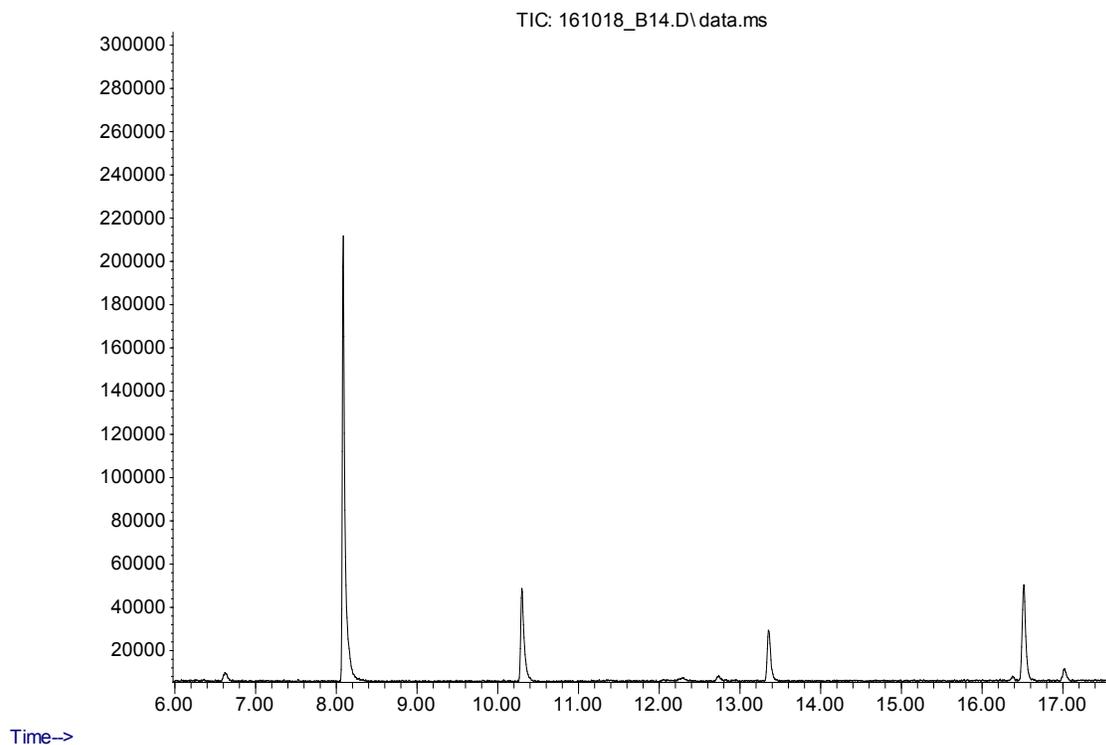
Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	3108743	3,04	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	46338018	45,29	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	14238931	13,92	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	9921911	9,70	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	1990989	1,95	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	23222699	22,70	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	3483120	3,40	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 600°C, razão óleo:metanol 1:30

Abundance

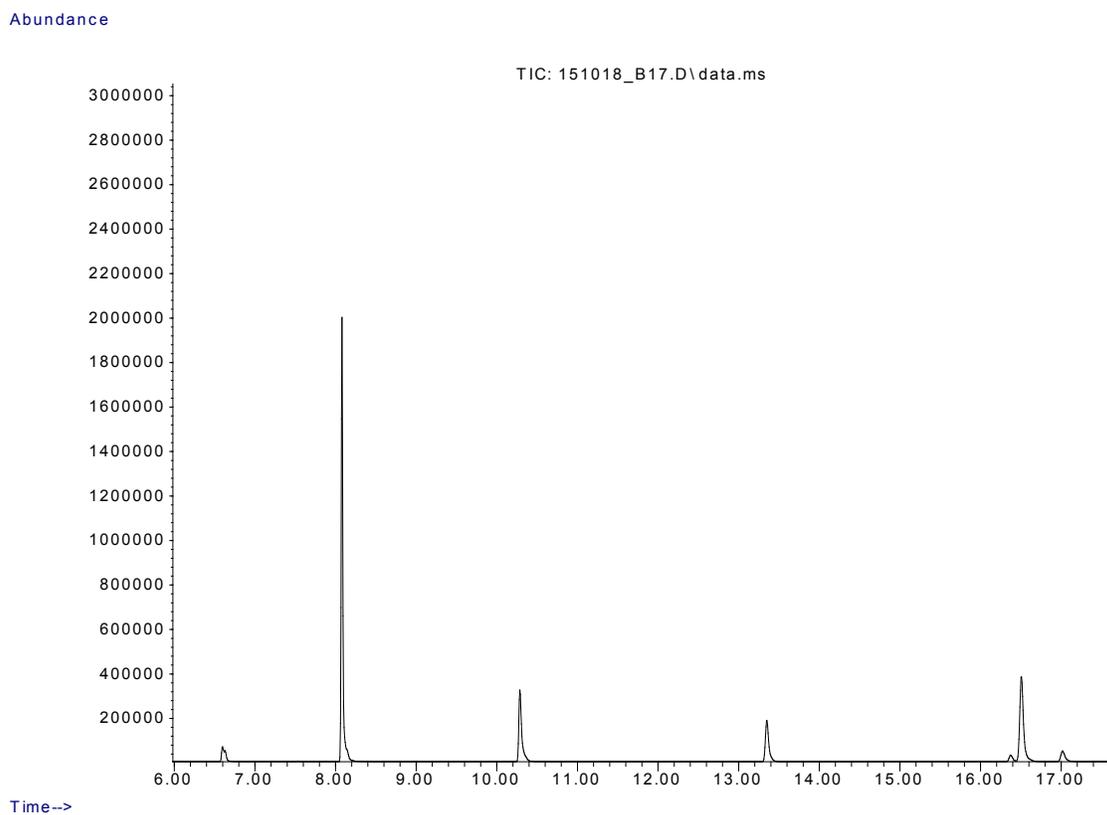


Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	115545	1,41	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	4571369	55,79	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	1237964	15,11	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	672826	8,21	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	45957	0,56	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	1355088	16,54	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	194480	2,37	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 600°C, razão óleo:metanol 1:20



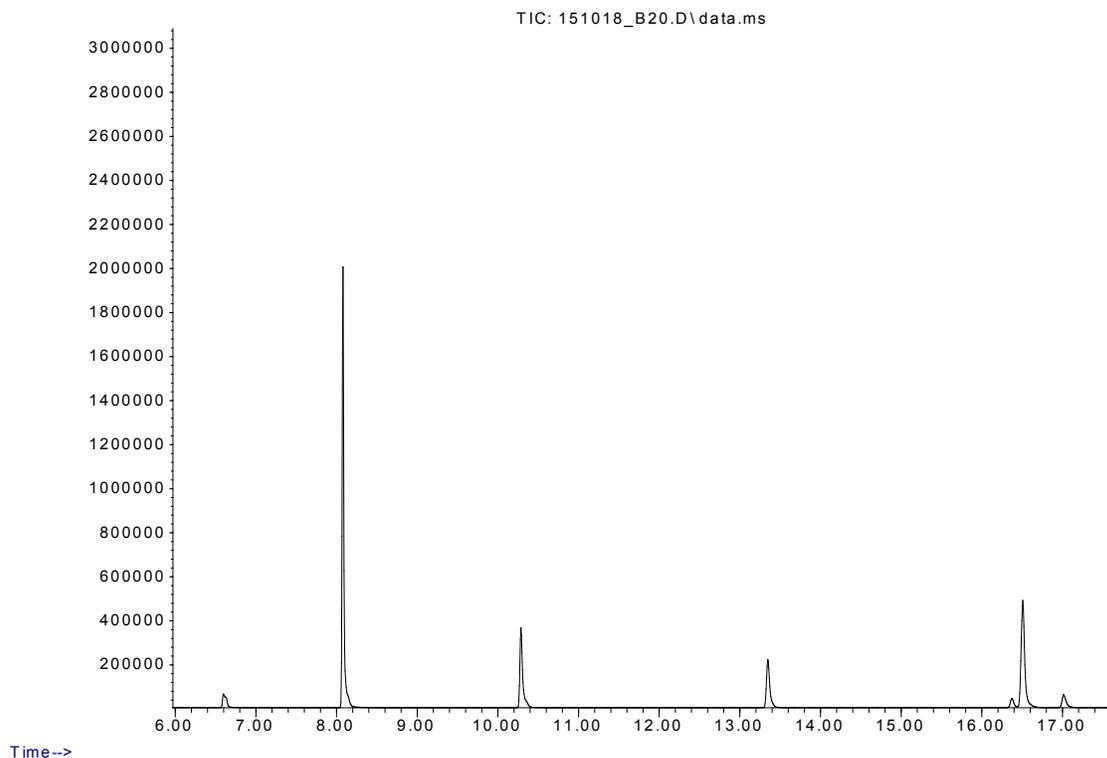
Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	2052766	3,46	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	28978398	48,79	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	8178198	13,77	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	5349885	9,01	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	809618	1,36	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	12310163	20,73	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	1715189	2,89	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 800°C, razão óleo:metanol 1:100

Abundance



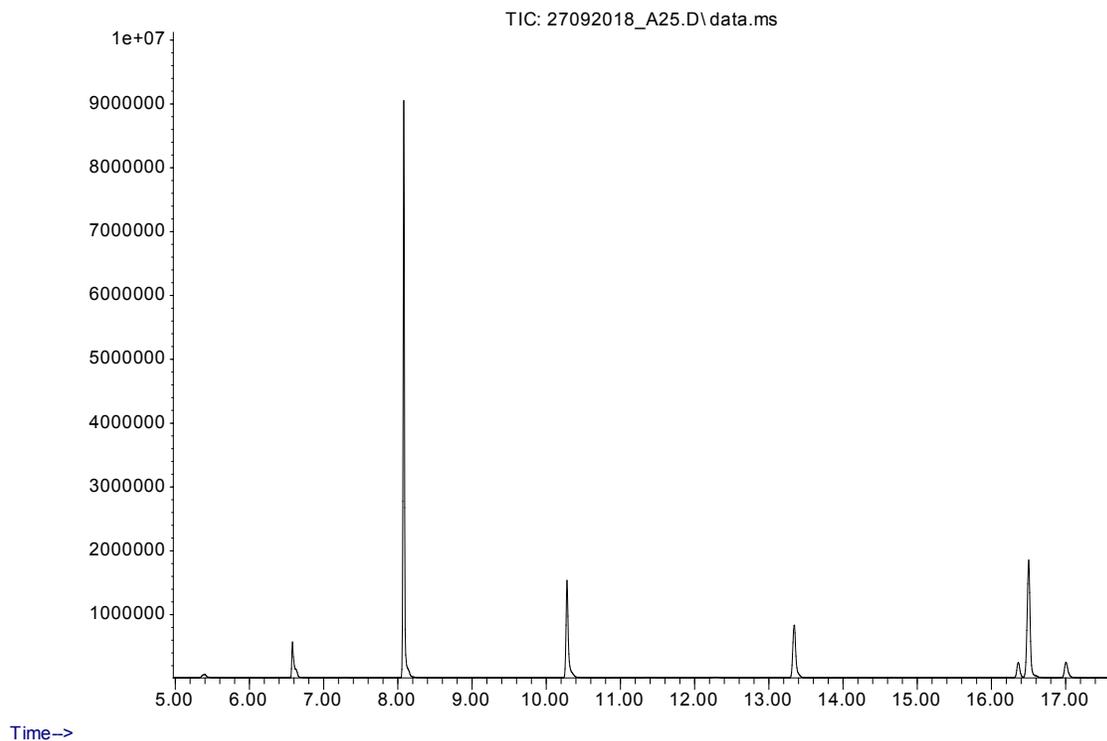
Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	1998653	3,08	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	29843693	45,99	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	8741184	13,47	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	6224792	9,59	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	1168269	1,80	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	15023899	23,15	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	1887861	2,91	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 800°C, razão óleo:metanol 1:30

Abundance

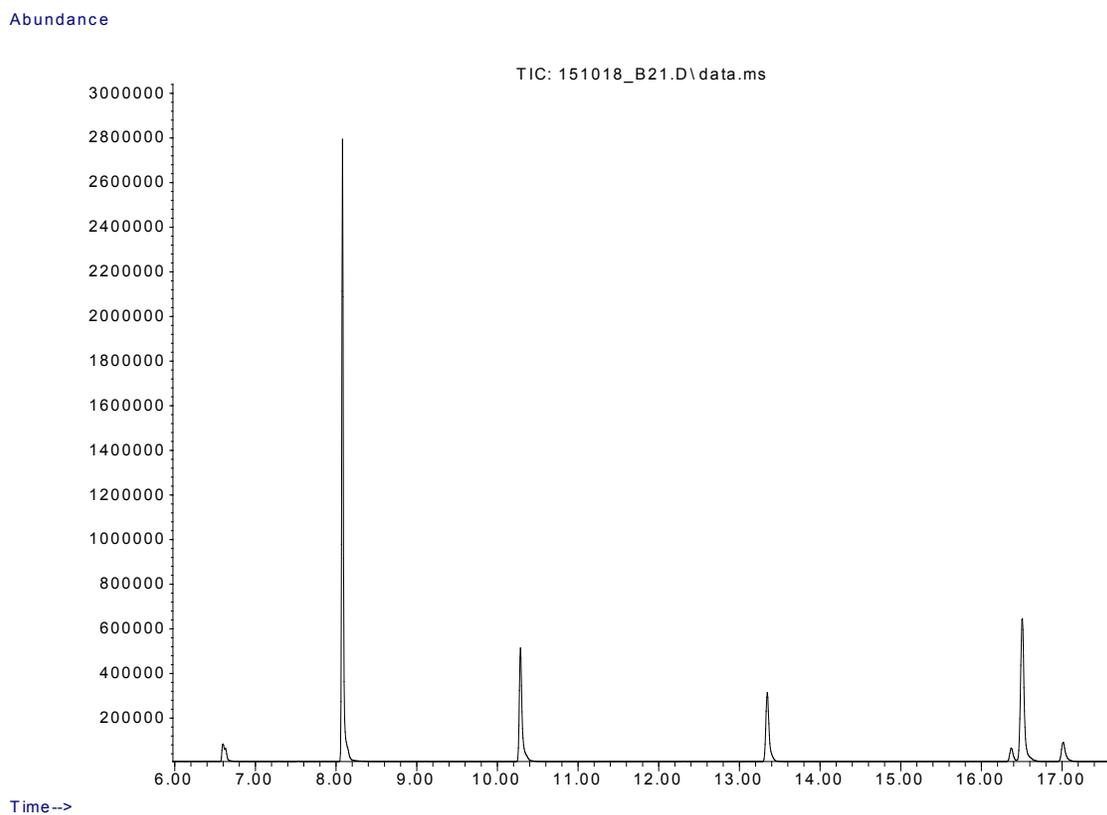


Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	2043454	0,79	Octanoato de metila	C8:0	Ácido caprílico
2	6.631	12489718	4,83	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
3	8.080	121622707	47,08	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
4	10.288	33559672	12,99	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
5	13.350	23382065	9,05	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
6	16.373	6347226	2,46	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
7	16.505	51129717	19,79	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
8	17.018	7777634	3,01	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 1000°C, razão óleo:metanol 1:100



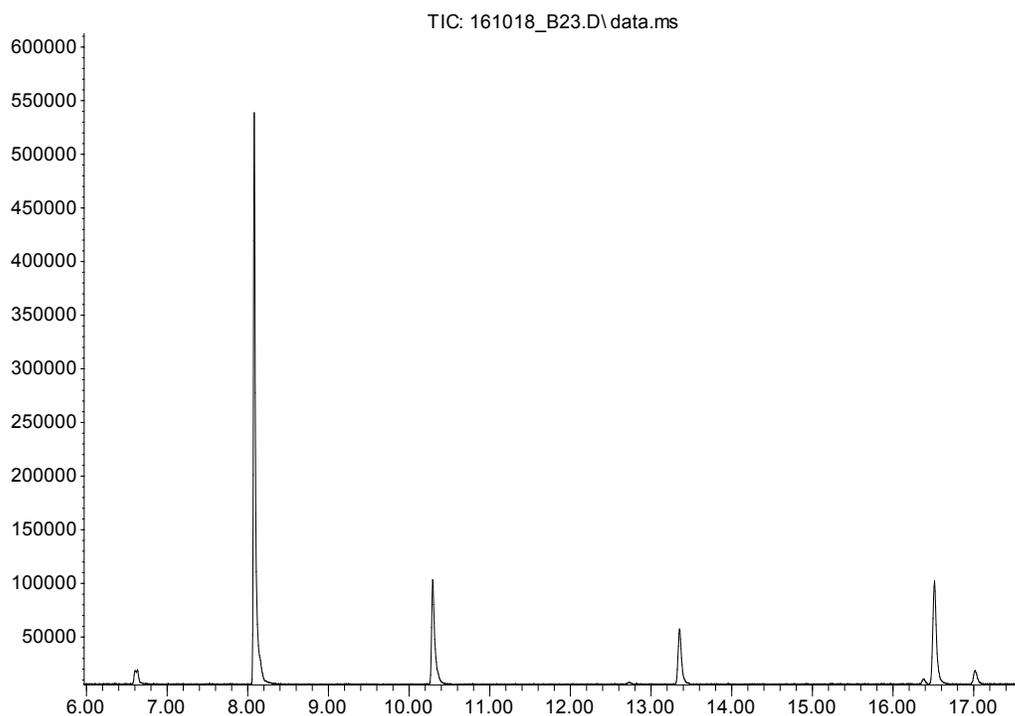
Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	2446429	2,78	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	40371703	45,80	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	12304346	13,96	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	8581590	9,73	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	1631896	1,85	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	19851398	22,52	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	2969647	3,37	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

Cromatograma da amostra com temperatura de calcinação 1000°C, razão óleo:metanol 1:30

Abundance



Time-->

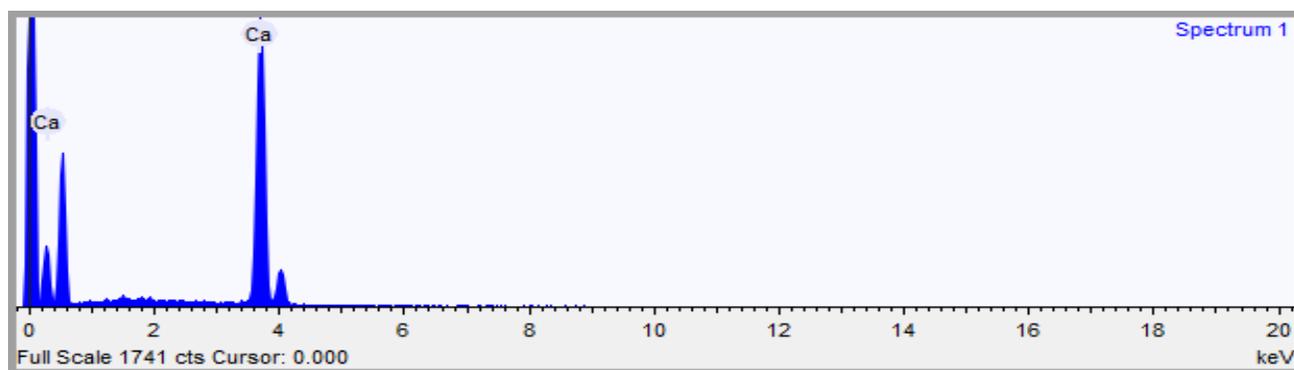
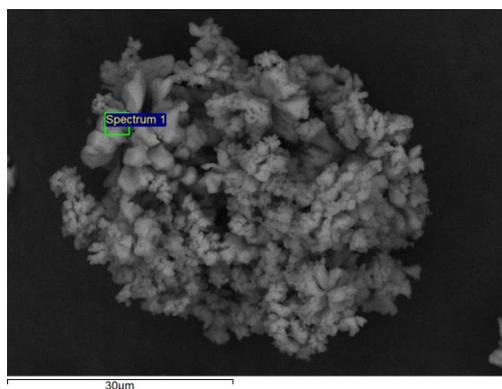
Composição química:

Pico	Tr	Área	Área (%)	Composto	Fórmula	Oriundo do ácido
1	6.631	427708	2,40	Decanoato de metila	C10:0	Ácido cáprico
2	8.080	9799502	55,05	Dodecanoato de metila	C12:0	Ácido láurico
3	10.288	2594739	14,58	Tetradecanoato de metila	C14:0	Ácido mirístico
4	13.350	1509015	8,48	Hexadecanoato de metila	C16:0	Ácido palmítico
5	16.373	129504	0,73	(9E,12E)-Octadeca-9,12-dienoato de metila	C18:2 $\Delta^{9,12}$	Ácido linolelaídico
6	16.505	2984005	16,76	(Z)-Octadec-9-enoato de metila	C18:1 $\Delta^9$	Ácido oleico
7	17.018	357889	2,01	Octadecanoato de metila	C18:0	Ácido esteárico

Tr: Tempo de retenção (min)

## APÊNDICE B – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do óxido de cálcio

EDS do óxido de cálcio calcinado a 1000°C

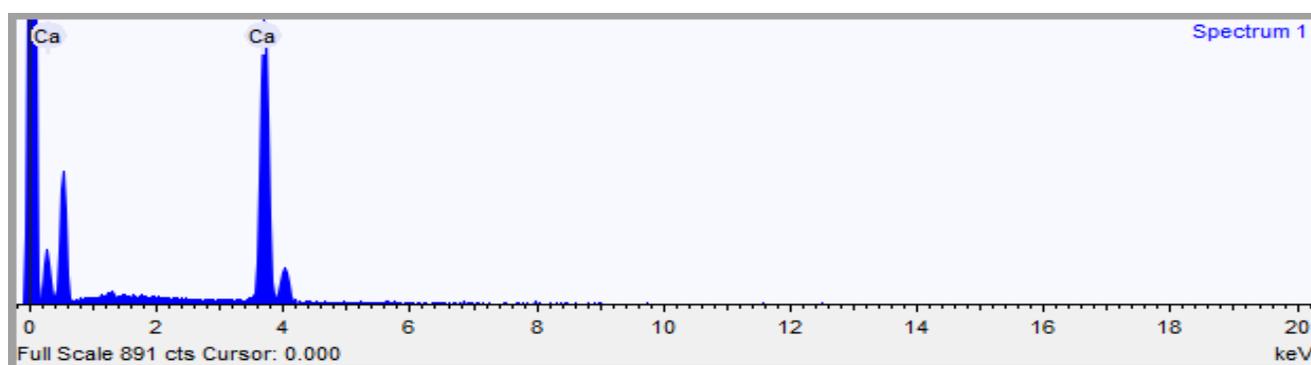
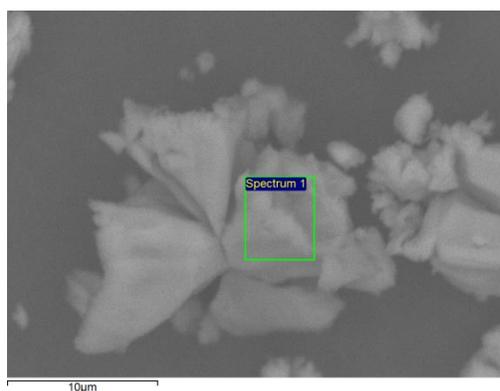


Combined element                      Oxygen  
Number of anions                      8.0  
Coating element                      None

### Summary results

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Fórmula
Calcium	71.471	0.409	50.000	100.000	CaO
Oxygen	28.529	0.409	50.000		

## EDS do óxido de cálcio calcinado a 800°C

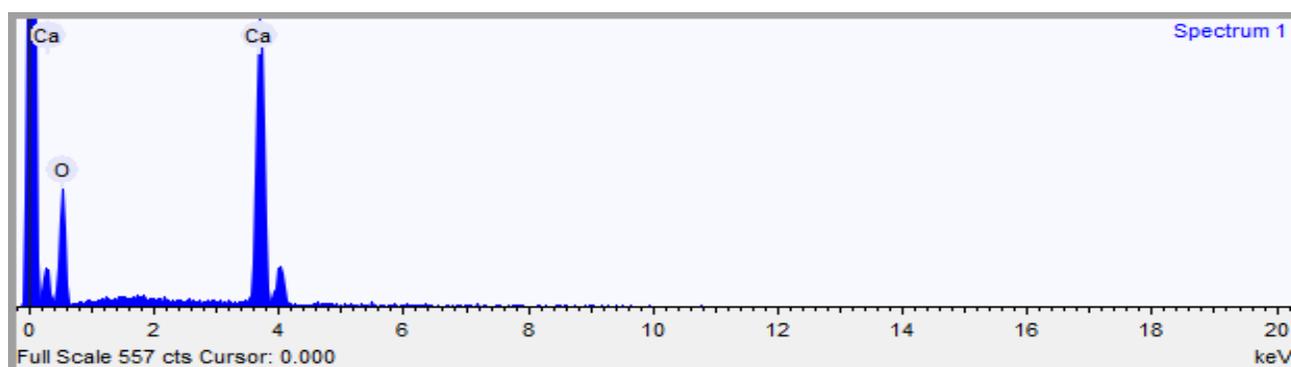
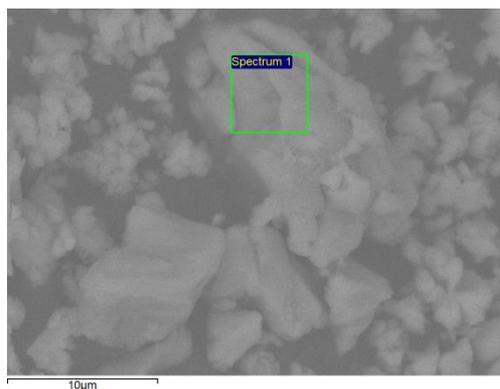


Combined element                      Oxygen  
 Number of anions                      8.0  
 Coating element                        None

### Summary results

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Fórmula
Calcium	71.471	0.566	50.000	100.000	CaO
Oxygen	28.529	0.566	50.000		

## EDS do óxido de cálcio calcinado a 600°C

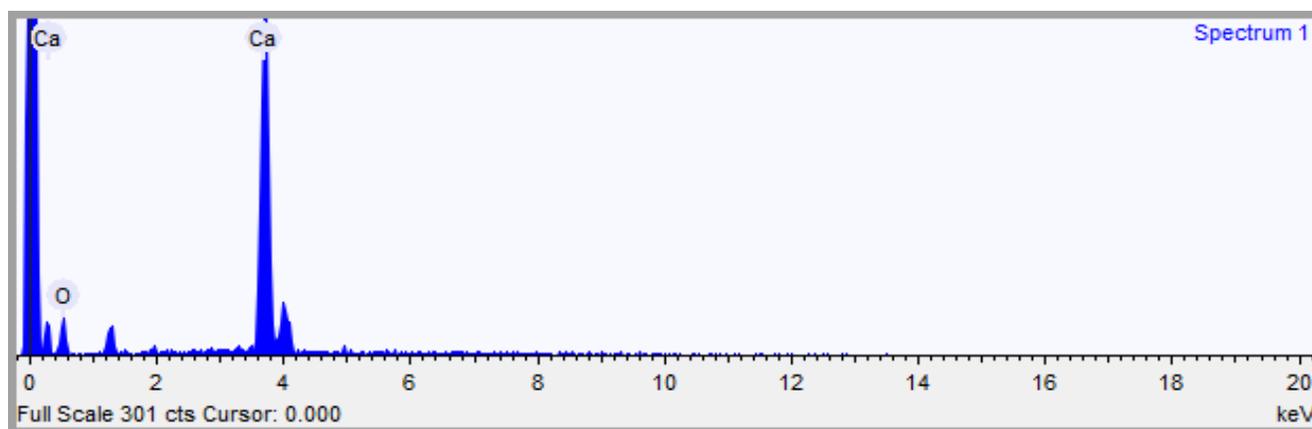


Combined element            Oxygen  
 Number of anions            8.0  
 Coating element              None

### Summary results

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Fórmula
Calcium	71.471	0.722	50.000	100.000	CaO
Oxygen	28.529	0.722	50.000		

## EDS do óxido de cálcio calcinado a 200°C



Combined element	Oxygen
Number of anions	8.0
Coating element	None

### Summary results

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %	Compound %	Fórmula
Calcium	71.471	0.967	50.000	100.000	CaO
Oxygen	28.529	0.967	50.000		