

Universidade de Brasília - UnB
Curso de Química Tecnológica

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL LÍQUIDO A
PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL: CAROÇO
DE PEQUI.**

Autora: Munique Gonçalves Guimarães
Orientadora: Prof.^a Grace Ferreira Ghesti

Brasília, DF
2015

MUNIQUE GONÇALVES GUIMARÃES

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL LÍQUIDO A PARTIR DE
RESÍDUO AGROINDUSTRIAL: CAROÇO DE PEQUI.**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Grace Ferreira Ghesti

**Brasília, DF
2015**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Guimarães, Munique Gonçalves.

Produção de biocombustível líquido a partir de resíduo agroindustrial: caroço de pequi. Munique Gonçalves Guimarães. Brasília: UnB, 2015. 52 p.: il.; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Instituto de Química, Brasília, 2015. Orientação: Grace Ferreira Ghesti.

1. Biomassa. 2. Extração. 3. Biodiesel

I. Ghesti, Grace. II. Produção de biocombustível líquido a partir de resíduo agroindustrial: caroço de pequi.

CDU Classificação

**PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL LÍQUIDO A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: CAROÇO DE PEQUI.**

MUNIQUE GONÇALVES GUIMARÃES

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica do Instituto de Química, da Universidade de Brasília, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dra.: Grace Ferreira Ghesti
Presidente da Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo
Membro titular (IQ/UnB)

Prof. Dra.: Sarah Silva Brum
Membro titular (IQ/UnB)

Brasília, DF
2015

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades desde o início até o último dia de graduação.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que me deram a oportunidade e confiança de fazer este curso.

A minha orientadora Grace, muito obrigada por esses 3 anos ao seu lado, me ensinando a fazer “química” e a aceitar desafios, por toda disposição, paciência, broncas, conversas, amizade. Sou sua fã!!

A família LABCAT, por ter me acolhido de braços abertos, a todos os membros e principalmente a Sílvia, ao Zeca e ao Julio por serem esses pais químicos tão amados, sempre dispostos a ajudar e a ensinar.

Aos meus amigos de caminhada Rômulo, Amandinha, Nádia, Lô, Belinha, Rafa, Vivi, Mateus, Mari, Mayara, Carlos e a todos aqueles que estiveram comigo me ajudando, me apoiando e me ensinando.

Aos meus pais, Marcos e Vera, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A empresa Empório do Cerrado por ter fornecido seus resíduos para a pesquisa, o meu muito obrigada!

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Um dos biocombustíveis que mais tem sido utilizado por vários países e blocos comerciais é o biodiesel, que é uma fonte renovável e biodegradável, além que se alicerça num tripé: (1) ambiente (melhoria das condições climáticas por redução das emissões e utilização de gases de efeito estufa pela matéria-prima); (2) social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima); (3) energia (independência de fornecedores, consumidores produzindo sua própria energia). Assim, algumas indústrias estão realizando programas internos para reciclagem dos seus resíduos, pois a segregação do material diminui o volume total de resíduos e reduz os custos operacionais. Um novo subproduto com valor agregado para a indústria, além de controlar a poluição na atmosfera, nas águas e no solo enquadrando-se nos padrões estabelecidos na legislação ambiental (Lei nº 13.205 de 02/ago/2010 – Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)). A associação Empório do Cerrado coleta de 30-50 ton/ano de fruto de pequi (*Caryocar brasiliense*), sendo seu principal subproduto o caroço de pequi o qual não apresenta aplicação industrial. Para tentar aumentar a competitividade da produção envolvendo este subproduto sua composição química foi apresentando 92,29% de ácidos graxos insaturados (monoinsaturado: oléico; polinsaturado: linoléico) e 7,71% representam ácidos graxos saturados (esteárico e palmítico), além do índice de acidez e saponificação de 12,2 mg KOH/ g óleo e 391,78 ácido oleico mg,(100g)⁻¹, respectivamente. E em posse desses valores, foi feita a reação de esterificação, obtendo-se um valor de conversão de 91%. Com o intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar os problemas descritos da catálise homogênea básica tradicional, a aplicação de uma resina protônica com uma nova metodologia de extração e produção foi desenvolvida apresentando conversão de 72%. A partir desses dados, foi proposto um esquema de construção de uma planta para o aproveitamento integral do fruto do pequi.

Palavras-chave: Biodiesel, resíduo agro-industrial, caroço de pequi, esterificação, catálise heterogênea.

ABSTRACT

One of biofuels which has more been used by several countries and trading blocs is biodiesel, which is a renewable and biodegradable source, beyond which is based on a tripod: (1) environment (improved weather conditions by reducing emissions and use of gases greenhouse effect by raw material); (2) social (rural development associated with the production of raw material); (3) Energy (consumers producing their own energy). So, some industries are conducting internal programs for recycling waste materials, because the segregation of the material decreases the total volume of waste and reduces operating costs. A new by-product with added value for the industry, in addition to controlling pollution in air, water and soil that it fell on the standards set in environmental legislation (Law No. 13,205 of 02 / Aug / 2010 - Law of the National Solid Waste Policy (PNRS)). The Cerrado Emporium association collects 30-50 tons / year of fruit pequi (*Brasilia Caryocar*), and its main byproduct core pequi which has no industrial application. To try to increase the competitiveness of production involving this byproduct chemical composition was showing 92.29% of unsaturated fatty acids (monounsaturated: oleic, polyunsaturated: linoleic) and 7.71% represents saturated fatty acids (stearic and palmitic), and the index acidity and saponification of 12.2 mg KOH / g oil and oleic acid 391.78 mg.(100g)⁻¹, respectively. And in possession of these values it was made the esterification reaction, thus obtaining a conversion factor of 91%. In order to increase production efficiency, reduce costs of biodiesel and eliminate the described problems of traditional basic homogeneous catalysts, the application of a proton resin with a new methodology for production and extraction was carried showing 72% conversion. From these data, we propose a construction of a plant scheme for the full use of pequi fruit.

Keywords: Biodiesel, agro-industrial waste, pequi seed, esterification, heterogeneous catalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processamento de óleos e gorduras	16
Figura 2 - Processo de obtenção do óleo vegetal	19
Figura 3 - Estruturas representativas do (a) diesel, (b) óleo de soja e (c) biodiesel (R' = Et ou Met)	19
Figura 4 - Mecanismo da transesterificação catalisada por base	21
Figura 5 - Mecanismo da transesterificação catalisada por ácido	22
Figura 6 - Mecanismo de reação de esterificação/transesterificação	23
Figura 7 - Ilustração do procedimento utilizado para a reação de esterificação	30
Figura 8 - Mecanismo de saponificação dos triacilglicerídeos	35
Figura 9 - Curva de TG/DTG do material graxo de pequi	37
Figura 10 - Diagrama esquemático simplificado das possíveis atividades econômicas na empresa Empório do Cerrado	40
Figura 11 - Fluxograma para a produção de biodiesel ambientalmente amigável	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de material graxo extraído com diversos solventes_____32

Tabela 2 - Composição do material graxo do caroço de pequi determinado por CG-EM_____33

Tabela 3 - Índice de acidez do material graxo do caroço de pequi e de outras biomassas _____ para comparação_____34

Tabela 4 - Índice de saponificação do material graxo do caroço de pequi e de outras biomassas para comparação_____36

Tabela 5 - Composição química do material graxo do caroço de pequi, determinada por EDX/ FRX e CHNO_____36

Tabela 6 - Taxa de conversão dos ésteres pelo processo convencional de produção de biodiesel_____38

Tabela 7 - Taxa de conversão dos ésteres etílicos em sistema acoplado_____39

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AGL's	Ácidos Graxos Livres
v/v	Razão volumétrica
m/m	Razão mássica
°C	Graus Celsius
h	Horas
min	Minutos
AOCS	American Oil Chemists' Society (Sociedade Americana de Oleoquímica)
ppm	parte por milhão
s	segundos
COOPCERRADO	Cooperativa Mista de Agricultores Familiares, Extrativistas, Pescadores, Vazanteiros e Guias Turísticos do Cerrado
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
TAPPI 204 om-88	Technical association of the pulp and paper industry. (Associação técnica da indústria de celulose e papel)
CG- EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ton	Tonelada
Invest	Investimento necessário
O&M	Operação e Manutenção da atividade
FRX/EDX	Fluorescência de raios x
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
EE	Ésteres etílicos
EM	Ésteres metílicos
TAG	Triacilglicerídeos
PCS	Poder calorífico Superio

SUMÁRIO

Lista de ilustrações	
Lista de tabelas	
Lista de siglas	
1. Introdução	13
2. Revisão Bibliográfica	
2.1. Aproveitamento de resíduo	15
2.3. Carço de pequi: resíduo agroindustrial	16
2.4. Métodos industriais de extração de substâncias graxas	16
2.4.1. Extração do óleo	17
2.4.2. Refino do óleo	18
2.5. Biodiesel	19
2.5.1. Definição	19
2.5.2. Método de obtenção na indústria	20
2.5.3. Processo de obtenção do biodiesel por catálise homogênea	21
2.5.4. Processo de obtenção de biodiesel por catálise heterogênea	23
3. Objetivos	25
3.1. Gerais	25
3.2. Específicos	25
4. Metodologia	
4.1. Origem da biomassa estudada	26
4.2. Constituintes químicos.	26
4.2.1. Teor de extratíveis	26
4.3. Caracterização físico - química do material graxo	27
4.3.1. Índice de acidez	27
4.3.2. Índice de saponificação	28
4.4. Técnica de caracterização do material graxo	28
4.4.1. Análise elementar (CHNO, FRX/EDX)	28
4.4.2. Análise térmica	29
4.4.3. Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massas	29
4.5. Processo de produção de Biodiesel	29
4.5.1. Reação de esterificação	29

4.5.2. Reação de esterificação ambientalmente amigável utilizando catálise heterogênea	30
4.5.3. Ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H)	30
5. Resultados e discussão	
5.1. Caracterização do material graxo de caroço de pequi	32
5.1.1. Extração do material graxo do caroço de pequi utilizando diversos solventes	32
5.1.2. Composição dos ácidos graxos por CG-MS	32
5.1.3. Índice de acidez	33
5.1.4. Índice de saponificação	35
5.1.5. Análise elementar do material graxo do caroço de pequi	36
5.1.6. TG do material graxo do caroço de pequi	37
5.2. Processo de obtenção do biodiesel	38
5.2.1. Método da esterificação/transesterificação	38
5.2.2. Método ambientalmente amigável utilizando catálise heterogênea	38
5.3. Viabilidade econômica para produção de biodiesel na indústria	40
6. Conclusão	44
7. Referência	46

1. INTRODUÇÃO

Em razão da perspectiva de escassez das fontes energéticas de origem fóssil, o aumento do preço e a preocupação com o meio ambiente, a utilização de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontada como uma alternativa capaz de minimizar estes problemas e, ao mesmo tempo,¹ apresentam potencial para suprir as necessidades do homem com um impacto menor no meio ambiente.²

Sendo assim, um dos biocombustíveis que mais tem sido utilizados/pesquisados por vários países e blocos comerciais é o biodiesel, que se alicerça num tripé: (1) ambiente (melhoria das condições climáticas por redução das emissões e utilização de gases de efeito estufa pela matéria-prima); (2) social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima); (3) energia (independência de fornecedores, consumidores produzindo sua própria energia).³

O biodiesel além de ser uma fonte renovável e biodegradável ainda possui a vantagem de redução das emissões dos gases de efeito estufa, pois permite melhorar o ciclo do carbono, impactando favoravelmente nas mudanças climáticas do planeta, ao retirar CO₂ no crescimento das plantas geradoras de óleo. Além disso quando adicionado ao diesel, tem efeito sinérgico de biodegradação por cometabolismo.⁴

Na indústria de alimentos, a geração de resíduos com alto valor de (re)utilização não é empregado em função de não se aplicar uma tecnologia adequada, sendo que estes materiais podem ser convertidos em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários.⁵ Sendo assim, tratamentos para controlar a poluição na atmosfera, nas águas ou no solo devem sofrer tratamento para serem enquadrados nos padrões estabelecidos na legislação ambiental (Lei nº 13.205 de 02/ago/2010 – Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)) as quais visam a minimização do impacto ambiental destes tipos de indústrias na região onde estão situadas e ainda agrega-se valor aos produtos do mercado.⁶

A associação Empório do Cerrado coleta de 30-50 ton/ano de fruto de pequi (*Caryocar brasiliense*). O intuito da associação é comercializar diversos produtos derivados do respectivo fruto. A comercialização desses produtos se dá por meio de uma Cooperativa Mista de Agricultores Familiares, Extrativistas, Pescadores,

Vazanteiros e Guias Turísticos do Cerrado denominada de COOPCERRADO, cuja função principal é a distribuição por todo Brasil da marca Empório do Cerrado.⁷

Uma das tentativas de aumentar a competitividade da produção envolve o uso de matérias-primas de baixo custo, como o caroço do pequi em função de sua composição, as quais são consideradas de "baixa qualidade" devido ao alto (e variável) conteúdo de ácidos graxos livres (AGL's), é possível a produção de ésteres por meio da reação de esterificação.⁸ Com o intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar os problemas descritos da catálise homogênea básica tradicional, o desenvolvimento de novos catalisadores ácidos para a produção de biodiesel tem sido proposto, principalmente catalisadores heterogêneos, os quais proporcionam processos mais ambientalmente amigáveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aproveitamento de resíduos

A preocupação com o meio ambiente leva à viabilização de projetos de sustentabilidade do sistema de produção industrial, no qual a geração de resíduos agroindustriais é um dos maiores problemas advindos das atividades agrícolas. Sendo assim, o Brasil é um dos países que mais sofrem com isto⁹, necessitando-se de destino adequado, pois não se pode acumular indefinidamente no local o qual foi produzido.¹⁰

A produção de resíduos está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente.¹¹

Na indústria de alimentos a produção gera uma série de resíduos com alto valor de (re)utilização, que se for empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários.⁵

A disposição dos resíduos no meio ambiente exige investimentos significativos em tratamentos para controlar a poluição na atmosfera, nas águas ou no solo devendo-se sofrer tratamento para serem enquadrados nos padrões estabelecidos na legislação ambiental (Lei nº 13.205 de 02/ago/2010 – Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)) para minimizar o impacto ambiental destes tipos de indústrias na região onde estão situadas e ainda agrega-se valor aos produtos do mercado.⁶

A associação Empório do Cerrado coleta de 30-50 ton/ano de fruto de pequi (*Caryocar brasiliense*). O intuito da associação é comercializar diversos produtos derivados do respectivo fruto. A comercialização desses produtos se dá por meio de uma Cooperativa Mista de Agricultores Familiares, Extrativistas, Pescadores, Vazanteiros e Guias Turísticos do Cerrado denominada de COOPCERRADO, cuja função principal é a distribuição por todo Brasil da marca Empório do Cerrado.⁷

Além disso, a associação através do fruto do pequi produz variados alimentos, como: frutos *in natura* de pequi para atacadistas; sementes de pequi mini-

processadas em bandejas para supermercados; e óleo de pequi para a indústria de cosméticos. Após o beneficiamento do fruto do pequi resta como resíduo, o caroço, no qual não há destinação deste resíduo.⁷

2.2. Caroço de pequi: resíduo agroindustrial

Devido à complexidade apresentada pela estrutura morfológica do caroço do pequi, que apresenta uma grande quantidade de espinhos e, além disso, é de difícil quebra; o resíduo é descartado no meio ambiente de forma incorreta acarretando problemas de contaminação ambiental, principalmente nos recursos hídricos e no solo. Além disso, apresenta mau cheiro nas proximidades das áreas de descarte e contribui na criação de ambiente propício para proliferação de vetores transmissores de doenças como moscas, formigas, ratos e baratas, os quais podem representar riscos à saúde humana.¹²

O óleo de pequi apresenta, tanto no óleo da polpa quanto no material graxo extraído do caroço alta concentração de ácido C18:1 (ácido oleico) que é considerado o mais interessante na produção de biodiesel, em termos de estabilidade oxidativa, e devido a alta presença de carotenóides.¹³

Assim, faz-se necessário desenvolver métodos que permitam o aproveitamento do caroço de pequi como mais uma fonte energética, pois possui alto conteúdo de óleo ou outra forma que agregue valor ao processo produtivo.¹⁴

2.3. Métodos industriais de extração de substâncias graxas

O processamento de óleos e gorduras pode ser apresentado de modo simplificado nas seguintes etapas, conforme Figura 1¹⁵:

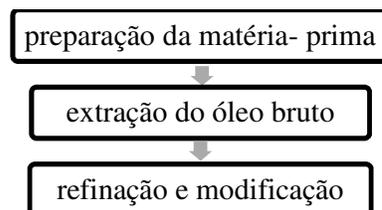


Figura 1. Processamento de óleos e gorduras.¹⁵

Cada fase é constituída de diversas etapas e o conjunto de toda as operações permite a obtenção do produto final.¹⁵

2.3.1. Extração do óleo bruto

A escolha do melhor método de extração depende do teor inicial de óleo contido no material *in natura*. Se o teor de óleo estiver acima de 20% (m/m), é utilizado a extração por prensagem. Para casos de percentuais inferiores a 20% de óleo e tortas (resíduo após extração por prensagem) é empregada extração por solvente.¹⁶

Para extrações de óleos vegetais é importante que o solvente utilizado seja barato, reutilizável, de baixa toxicidade (ou seja, apropriado para a indústria alimentícia) e de alta capacidade de solubilidade em óleos vegetais.¹⁷

O processo de extração industrial de óleos vegetais são: a prensagem mecânica em prensas tipo expeller, que consiste em submeter a matéria-prima a altas pressões para a retirada do óleo, e o uso de solvente químico (principalmente o hexano), o qual ao envolver a massa oleaginosa extrai o óleo e é recuperado por meio da evaporação a vácuo.¹⁸

- Extração por prensagem

O processo de extração mecânica de óleos vegetais compreende as fases de limpeza da semente, descascamento, pesagem, moagem, cozimento, prensagem, filtração de óleo e moagem da torta.¹⁹

A extração mecânica é efetuada basicamente através de prensas, que consiste de um cesto formado de barras de aço parecidas com parafuso, distanciados por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a biomassa a ser processada e utilizando pressão e temperatura específicas de cada material para facilitar o escoamento do óleo. Esse espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e agir como filtro para as partículas sólidas de maior tamanho chamadas de “torta”.¹⁵

- Extração por solvente

O princípio utilizado nos processos de extração por solvente é de contracorrente. A extração do material contendo maior teor de óleo contém inicialmente micelas mais concentradas, que ao longo do tempo são substituídas por micelas mais diluídas. Ao longo do tempo o teor de óleo no material diminui, resultando em um farelo (resíduo após processo de extração com solvente) com teor inferior a 0,5

% de óleo. O solvente utilizado é recuperado através da rotaevaporação da micela e por dessolventização do farelo.¹⁵

Devido ao elevado valor comercial dos óleos vegetais, não existem fábricas que possam sobreviver sem dispor de instalações de extração por solvente. A torta (resíduo após o processo de prensagem) que deixa a prensa, onde o óleo é extraído mecanicamente, é submetida ao contato com o solvente, que carrega o óleo residual. Após a recuperação do solvente em processos de destilação multi-estágio ou rotaevaporação, o óleo obtido é misturado ao extraído por prensagem. Após esta etapa a mistura é submetida à filtração para eliminar impurezas advindas da extração mecânica como restos de polpa da semente. Por fim o farelo contendo menos de 0,5% de óleo é ensacado e vendido.^{20, 21}

Os óleos vegetais apresentam em sua maior composição triglicerídeos, além de outros componentes presentes em percentuais menores, como os (AGL's), mono e diglicerídeos, além de esteróides, carotenóides, dentre outros.²²

2.3.2. Refino do óleo

O refino do óleo bruto tem a finalidade de remover os compostos indesejáveis com o mínimo de dano ao óleo neutro e aos tocofenóis com a menor perda possível de óleo.²³

O processo convencional é de regime contínuo de refino de óleos vegetais e divide-se em diversas etapas que variam conforme o tipo de óleo, o qual varia de acordo com a oleaginosa, a qualidade do óleo bruto e a aplicação que se deseja dar ao produto final. Os fatores que definem os parâmetros utilizados no refino dependem das características finais desejadas ao produto, sua destinação e a real necessidade de uma clarificação ou algum procedimento mais refinado.²⁴

O processo de obtenção completo do óleo vegetal é mostrado na Figura 2, no qual apresenta um esquema, onde inicialmente ocorre a chegada dos frutos/ semente no qual se quer extrair o óleo. A preparação da matéria prima se inicia com a lavagem, limpeza, descasque, trituração e armazenamento. Em seguida, a biomassa é levada para a prensa mecânica (sementes) ou destilação (frutos) resultando em uma torta com 1% de óleo. Esta torta então é levada para um extrator com solvente no qual extrai o restante do óleo, gerando o farelo com no máximo

0,5% de óleo. Logo, o óleo segue para o processo de refino, que retira as impurezas contaminantes do óleo e não altera sua composição.²⁵

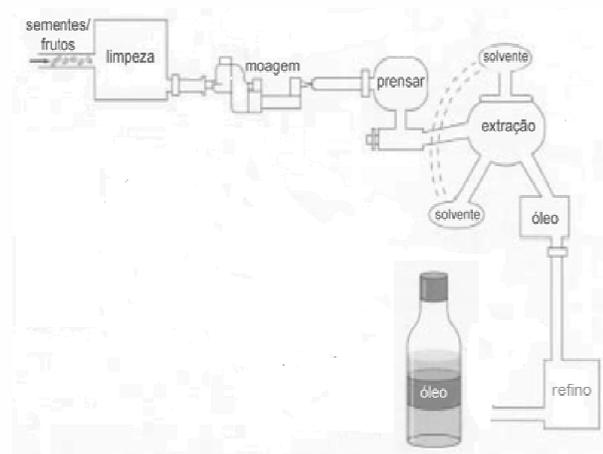


Figura 2. Processo de obtenção do óleo vegetal.²⁵

2.4. Biodiesel

2.4.1. Definição

Por definição, conforme Regulamento Técnico nº 4/2012 da ANP, biodiesel é todo combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal que atenda as especificações contidas neste regulamento.²⁶

Conforme mostrado na Figura 2, a principal diferença entre diesel, biodiesel e o óleo de soja se deve a estrutura. O diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos, o biodiesel é representado por um éster etílico ou metílico e o óleo de soja é um triglicerídeo.²⁷

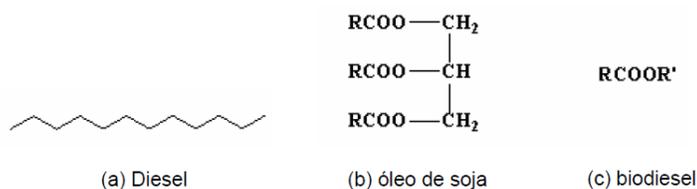


Figura 3. Estruturas representativas do (a) diesel, (b) óleo de soja e (c) biodiesel (R' = Et ou Met).²⁷

Do ponto de vista ambiental, o biodiesel permite o estabelecimento de um ciclo de carbono e quando utilizado na sua forma pura, comparado aos combustíveis de origem fóssil, observa-se uma redução da emissão de particulados (26,8% de redução), monóxido de carbono (27% de redução), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (14,4% de redução), óxidos de nitrogênio (4,6% de redução) e enxofre (20% de redução) na atmosfera (o qual permitirá ampliar a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de veículos). Além disso, quando se mistura o diesel ao biodiesel a biodegradabilidade é duas vezes mais rápida do que no diesel puro.²⁷

Atualmente, o Brasil apresenta biodiesel em sua matriz energética e desde julho de 2014, por força da Medida Provisória 647/14, transformada na lei 13.033, de 24/09/2014, a mistura obrigatória de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor final aumentou de 5% para 6% e atingiu 7% em novembro de 2014.¹⁵

2.4.2. Método de obtenção de biodiesel na indústria

Na indústria, dois fatores operacionais indispensáveis são essenciais para a produção economicamente viável do biodiesel: eficiência energética de todo o processo industrial, o qual envolve a recuperação de energia através da instalação de trocadores de calor que permitam o aproveitamento total ou parcial do calor excedente de uma operação unitária (por exemplo, a etapa da secagem do biodiesel, a duração da reação, ou a recuperação do etanol). Além disso o uso de matérias-primas com características físico-químicas adequadas e disponíveis em larga escala possibilitam a redução de custos, uma vez que a matéria-prima é responsável por 70 a 88% do preço final do biodiesel.^{28, 29}

A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo utiliza o metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador que apresenta a vantagem de ser livre de água e é obtido comercialmente, embora isto exija o uso de óleos neutros, com baixo teor de AGL's e com baixo teor de água por parte da matéria-prima.^{30, 31}

2.4.3. Processos de obtenção de biodiesel por catálise homogênea

Alguns óleos vegetais e algumas gorduras, que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel, têm altos teores de AGL's. A

presença de AGL's dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea, necessitando de uma alternativa, como a catálise ácida.³²

A transesterificação de óleo ou gordura é a reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, podendo ser metanol, etanol ou 1-propanol, catalisada por ácidos, bases ou enzimas. Emprega-se a nível industrial a reação de produção de biodiesel uma razão molar óleo:álcool de 1:6 na presença de hidróxido de sódio/potássio, pois em meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido.³² A relação estequiométrica da reação é de 1:3 (óleo:álcool), porém um excesso do álcool é necessário para aumentar o rendimento em ésteres devido ao caráter reversível da reação(deslocando a reação para o lado dos produtos).³³

A transesterificação dos óleos ou gorduras pode ser afetada por vários fatores, os mais importantes são³³: presença de AGL's, umidade, tipo de álcool utilizado, razão molar de álcool/óleo, concentração e tipo de catalisador, tempo e temperatura de reação³⁵ e, principalmente, a intensidade da agitação³¹, que interfere na viscosidade desses óleos e nas transferências de massa e energia³⁶. A Figura 4 apresenta um esquema do mecanismo da transesterificação básica de óleos e gorduras.

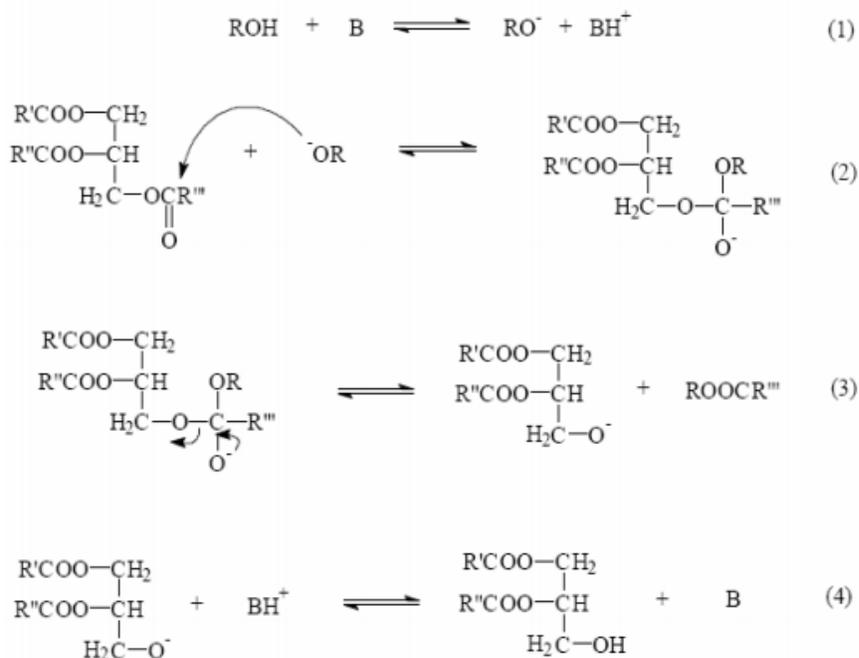


Figura 4. Mecanismo da transesterificação catalisada por base.²⁷

A produção de biodiesel por catalise básica usando a rota metílica é mais atrativa sob o ponto de vista industrial, por ser mais rápida e econômica, além de favorecer a separação da fase éster (biodiesel) da glicerina, recuperar o álcool em excesso por completo, podendo ser retornado ao processo, sem prejuízo.³³

Já, para os países tropicais, a utilização da catálise básica usando a rota etílica é reconhecida como a mais ecologicamente correta, pois ambas as matérias primas, óleo e álcool, são renováveis, assim como há a possibilidade de produção de álcool próxima à unidade de produção do biodiesel. Porém, a produção de éster etílico é mais complexa, exigindo maior número de operações unitárias e de uso de centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres, além de que o álcool recuperado não poderá ser reutilizado no sistema, devido ao teor de umidade próximo de 2%, adquirido durante o processo produtivo.³³

Uma das tentativas de aumentar a competitividade da produção envolvendo o uso de matérias-primas de baixo custo, as quais são consideradas de "baixa qualidade" devido ao alto (e variável) conteúdo de AGL's é a produção de ésteres por meio da reação de esterificação.⁸

A catálise ácida pode ser utilizada como uma forma de tratamento do óleo ou gordura vegetal ou animal para obter uma mistura com baixo teor de AGL's, convertendo-os em ésteres. Além disso, essa alternativa se mostra mais vantajosa do que a formação de sabão, processo utilizado para redução de acidez de óleo refinado, pois a catálise ácida converte os AGL em ésteres alquílicos.³⁸ A Figura 5 apresenta um esquema do mecanismo da transesterificação ácida de óleos e gorduras.

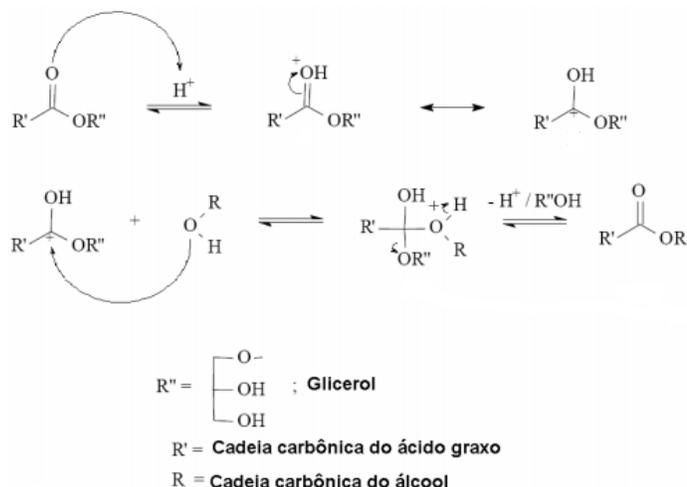


Figura 5. Mecanismo da transesterificação catalisada por ácido.²⁷

No processo de catálise ácida, a esterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente os ácidos sulfônicos ou sulfúricos em que é obtido um rendimento muito elevado (99%), porém a cinética da reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento. Além disso, é necessário usar grande excesso de álcool para garantir a reação. A catálise ácida é satisfatória para óleos com alto teor de AGL's e água.³⁹⁻⁴²

Os principais fatores que influenciam a esterificação são: qualidade da matéria-prima (teor de AGL's e umidade), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador.⁴³ O mecanismo de esterificação com catálise ácida de óleos vegetais e gorduras animais é mostrado na Figura 5:

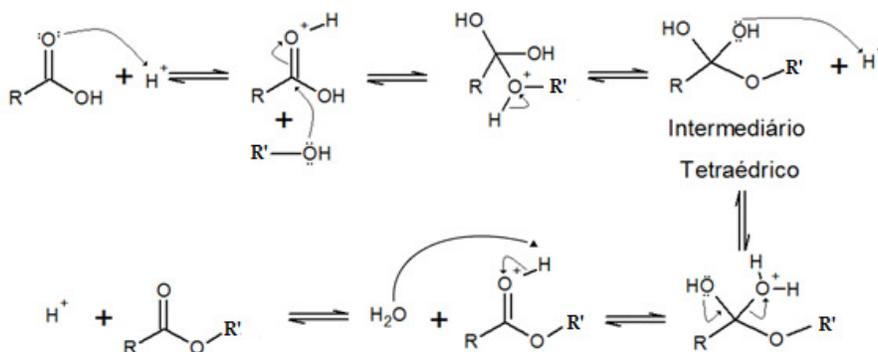


Figura 6. Mecanismo de reação de esterificação.³⁷

2.4.4. Processo de obtenção de biodiesel por catálise heterogênea

Com o intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar os problemas descritos da catálise homogênea básica, o desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel tem sido muito pesquisando, principalmente catalisadores heterogêneos.³⁸

O uso de catalisadores sólidos oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, tais como: facilidade de purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reutilização e a recuperação do catalisador, há a minimização na geração de efluentes, além de facilitar a recuperação e a purificação da glicerina.

Em adição eliminar a possibilidade de formação de sabão e perda do material, salvo algumas exceções como é o caso do uso do CaO.⁴⁴

Na tentativa de demonstrar as vantagens do uso da catálise heterogênea na transesterificação de óleos vegetais ou gorduras, inúmeros artigos científicos têm sido publicados como os trabalhos que descrevem o uso de resinas poliméricas de troca-iônica, membranas, complexos metálicos, metais ativos em suportes sólidos, óxidos metálicos, zeólitas, enzimas do tipo lipases.³⁸ No Brasil, os testes utilizando estes catalisadores se encontram ainda em fase de teste em escala piloto.

3. OBJETIVOS

3.1. Gerais

O objetivo deste trabalho consiste em caracterizar o óleo do caroço de pequi *in natura* para posterior extração de material graxo por diferentes solventes. Logo após, o material graxo extraído será submetido a reações para obtenção de biodiesel em diferentes condições operacionais. O biodiesel produzido será caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H a fim de se avaliar a taxa de conversão e observar se atende os parâmetros exigidos pelas normas da ANP.

3.2. Específicos

- Caracterização química do óleo do caroço de pequi extraído;
- Determinação das melhores condições para produção de biodiesel a partir do material graxo extraído do caroço de pequi, atendendo as normas impostas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);
- Obtenção do éster metílico/etílico, por meio da reação de transesterificação/esterificação do material graxo, utilizando os melhores parâmetros definidos no item anterior, tais como: escolha do álcool (metanol/etanol), escolha do catalisador (KOH ou H_2SO_4), temperatura e tempo reacional, e avaliação de aplicação de um catalisador heterogêneo;
- Estudo de caso da associação Empório Cerrado avaliando, a partir da melhor rota de aproveitamento.

4. METODOLOGIA

4.1. Origem da biomassa estudada

O experimento foi realizado com o caroço de pequi resultante do extrativismo de frutos, de um plantio localizado no estado de Goiás, região Centro-oeste, Brasil. Este plantio florestal pertence à Rede de Comercialização Solidária de Agricultores Familiares e Extrativistas do Cerrado (Empório do Cerrado), que produz, industrializa e comercializa produtos derivados do pequi.

4.2. Constituintes químicos

4.2.1. Teor de Extrativos

A metodologia utilizada para a extração do óleo foram as diretrizes TAPPI 204 om-88⁴⁵ da Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (*Technical association of the pulp and paper industry*), com adaptações, no qual consistiu nas seguintes etapas:

Secou-se 3 balões de fundo redondo em estufa a 115°C por 2 (duas) horas e esfriou-se os mesmos em dessecador, logo após mediu-se a massa desses balões onde a massa de cada um foi anotada. Adicionou-se ao balão uma alíquota de 210 mL de uma mistura de etanol:tolueno, na proporção (1:2, v/v), respectivamente. Em um casulo de celulose foi pesado 2 g de caroço de pequi com granulometria na faixa de 60- 100 mesh e inserido respectivamente na coluna de extração do Soxhlet.

Cada extração foi feita no tempo de 6 horas, tempo observado em que todo o material graxo foi extraído, e após tal período de extração, foram retirados gradativamente das colunas de extração os solventes sem extrativos, até restar aproximadamente 2 mL de solvente com extratos em cada balão de extração e deixou-se secar os balões com os extratos por 2 (duas) h em estufa a 115 °C.

O cálculo do teor de extrativos em etanol: tolueno foi realizado utilizando-se a seguinte equação 1:

$$te = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad (1)$$

Onde,

te = teor de extrativos (etanol:tolueno) em percentual (%);

m = massa da amostra descontada a umidade;

m1 = massa do balão de extração;

m2 = massa do balão de extração + extratos após secagem a 115°C em estufa por 2 horas.

Para os demais solventes (hexano, etanol) foi utilizada a mesma metodologia.

4.3. Caracterização Físico-Química do material graxo de pequi

A caracterização físico-química dos óleos foi realizada em triplicata e baseada nos procedimentos descritos pela metodologia oficial Sociedade Americana de Oleoquímica (*American Oil Chemists' Society*, AOCS) feita em triplicata.

4.3.1. Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de sódio/potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método (AOCS Ca 5a-40)⁴⁶ consistiu em pesar 2g da amostra em frasco erlenmeyer adicionando-se 25 mL de solução de éter: etanol (2:1 v/v) e solução alcoólica de fenolftaleína a 1%, como indicador da solução. Titulou-se com solução padrão de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, relativo ao ponto de viragem. Para os cálculos do índice de acidez, expresso em %(m/v) de ácidos graxos livres, aplicou-se a equação 2:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times F \times 56,1}{P} \quad (2)$$

Onde:

V = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação

F = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

56,1 = massa molar do hidróxido de potássio.

4.3.2. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é número de miligramas de hidróxido de potássio em meio alcoólico necessário para saponificar 1,0 g de óleo ou gordura. O método (Cd 3-25)⁴⁶ consistiu em pesar 1,0 g da amostra de óleo, 25 mL de tolueno para dissolver a amostra e 50 mL de solução KOH alcoólica 4% em um balão de fundo redondo. Esse balão foi conectado em um condensador e o conjunto foi aquecido cuidadosamente, em refluxo e constantemente por 1 h até as amostras completarem a saponificação. Após a saponificação e aguardou-se o resfriamento deste sistema e efetuou-se a lavagem do interior dos condensadores com uma pequena alíquota de água destilada. Em seguida, foi adicionado ao balão algumas gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com HCl 0,5 mol/L até o desaparecimento da coloração rósea. E o mesmo procedimento foi repetido sem a presença de óleo para determinar o branco.

Para os cálculos do índice de saponificação, expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para saponificar 1,0 g da amostra, aplicou-se a equação 3:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B-S) \times (N)}{W} \times (56,1) \quad (3)$$

Onde:

B = volume em mL de HCl 0,5 N para titular a solução do branco.

S = volume em mL de HCl 0,5 N necessário para titular a amostra.

N = molaridade da solução de HCl.

W = massa da amostra em gramas.

56,1 = massa molar do hidróxido de potássio.

4.4. Técnicas de Caracterização do material graxo de pequi

4.4.1. Análise Elementar Norma NBR E775, E777, E778 e E870.

A análise elementar fornece as frações em peso dos principais elementos que compõem a biomassa: carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e hidrogênio (H). Esses elementos foram determinados pelo equipamento Perkin Elmer Series 2400 II CHN Análise Elementar.

Os demais elementos, exceto O, foram determinados por espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX/EDX), modelo 720, Shimadzu, com tubo de ródio como fonte de raios-X.

4.4.2. Análises Térmicas (Termogravimetria(TG)/ *Termogravimetria Derivada* (DTG)/ Análise *Térmica* Diferencial(DTA))

As curvas de TG/DTG foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999 %) como gás de purga (10 ml/min). As análises foram feitas da temperatura ambiente (~26 °C) até 1000 °C a 10 °C/min. Panelinhas de platina com cerca de 15 mg de amostra foram utilizadas em todos experimentos.

4.4.3. Cromatografia Gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massas (CG-EM)

Para determinar a composição química do óleo de pequi foi utilizado o método da cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massa (CG-EM). Sendo realizada em um equipamento Shimadzu GC-17^a, com um detector de massa acoplado e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONAM50- 042), com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42 µm de espessura, A corrida cromatográfica foi feita com uma taxa de aquecimento de 10°C/min a temperatura entre 80 °C e 180 °C. A identificação foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS- 5000) que possui 95% de similaridade.

4.5. **Processo de produção do biodiesel**

4.5.1. Reação de transesterificação/esterificação (processo convencional)

As reações de esterificação/transesterificação foram realizadas em mini-reatores de 5 mL contendo 1 g de material graxo extraído conforme diretrizes TAPPI

204 om-88, sob agitação constante de 1000 rpm, conforme Figura 6. A proporção molar utilizada foi de 1:6 entre o reagente lipídico (óleo de pequi) e o álcool utilizado (metanol/ etanol) e 10% (m/m) de catalisador (H_2SO_4). Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada e rotaevaporada para a retirada do álcool em excesso e da água formada e adicionado $MgSO_4$ anidro. Em seguida as amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de 1H (RMN 1H).

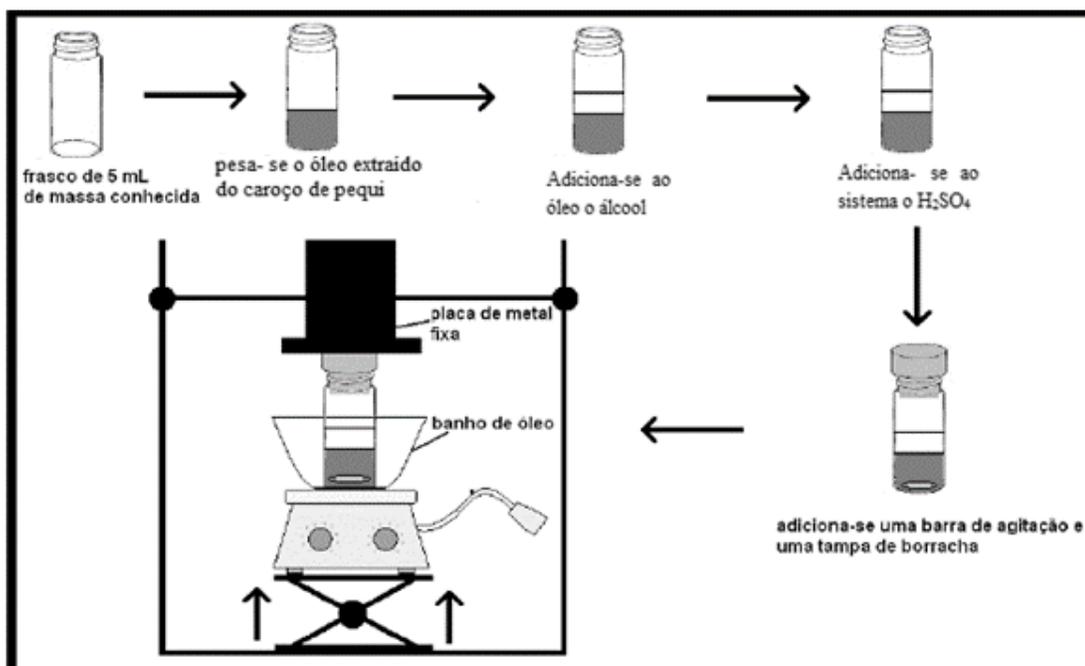


Figura 7. Ilustração do procedimento utilizado para a reação de esterificação/transesterificação.⁴⁷

4.5.2. Processo de produção de biodiesel utilizando catálise heterogênea.

As reações de esterificação foram realizadas em um sistema de soxhlet em escala laboratorial, no qual as diretrizes TAPPI 204 om-88 foi adaptada. Secou-se o balão de fundo redondo em estufa a $115^\circ C$ por 2 (duas) h e esfriou-se os mesmos em dessecador, logo após mediu-se a massa desses balões onde a massa de cada um foi anotada. Adicionou-se ao balão uma alíquota de 210 mL de uma mistura de etanol:tolueno, na proporção (1:2, v/v) respectivamente e a resina protônica previamente ativado a $200^\circ C$. Em um casulo de celulose foi pesado 2 g de caroço de

pequi cuja granulometria está na faixa entre 60-100 mesh e inserido respectivamente na coluna de extração do Soxhlet, o tempo reacional da reação foi de 6 horas, a temperatura fixa de 100 °C, sob agitação constante.

Após o período de extração, o balão contendo a mistura (catalisador e biodiesel) foi resfriado, filtrado para a retirada da resina protônica, rotaevaporado para a retirada do álcool em excesso e da água formada e adicionado MgSO₄ anidro. Em seguida as amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H), como já descrito acima.

4.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN de ¹H)

As amostras oriundas da síntese do biodiesel foram analisadas em um espectrômetro Avance III HD 600 da Brüker, utilizando clorofórmio deuterado como solvente e nas seguintes condições de trabalho: duração de pulso de 4,9 µs, intervalo entre pulsos de 5 segundos e 16 varreduras. Os espectros foram referenciados ao TMS (δ = 0,0 ppm) duração. As análises foram realizadas pelo Instituto de Química da Universidade de Brasília. Após a aquisição dos espectros, os sinais referentes aos ésteres etílicos (EE), ésteres metílicos(EM) e ao triglicerídeo (TAG) foram integrados com auxílio do software OPUS e a Equação 4 e 5 foi utilizada para a quantificação da conversão.

$$\% \text{ Conversão EE} = 100 \times \left(\frac{\textit{intensidade de etil ester}}{\textit{intensidade de CH}_2} \right) \text{ para etanol (4)}^{27}$$

$$\% \text{ Conversão EM} = 100 \times \left(\frac{2 \times \textit{intensidade de etil ester}}{3 \times \textit{intensidade de CH}_2} \right) \text{ para metanol (5)}^{27}$$

4.5.4. Preparação do catalisador heterogêneo

A preparação da resina consistiu na ativação da resina comercial Dowex[®] SOWX8-100 com uma solução 1 mol L⁻¹ de HCl por 24 h, sob agitação constante à temperatura ambiente. Após este período a resina foi lavada com água destilada até estar livre de íons Cl⁻ (teste com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de AgNO₃ na água de lavagem).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do óleo de pequi

5.1.1. Extração do óleo de pequi utilizando diversos solventes

A extração do óleo foi feita utilizando o método de *Soxhlet* com 3 solventes distintos, nas mesmas condições reacionais, a fim de se obter o melhor rendimento de óleo extraído, conforme demonstrado na Tabela 1. O solvente que apresentou melhor rendimento de extração foi a mistura etanol: tolueno (25/75) (v/v), no qual se extraiu 40% (m/m) de óleo.

Esse valor pode variar de acordo com a forma de processamento do pequi, cor, tamanho, peso, tamanho da amêndoa e polpa podendo variar conforme o local de plantio, colheita, ponto de maturação e fatores ambientais.⁴⁸

Observa-se na tabela 1 que a extração utilizando etanol:tolueno se observou melhor resultado, isso se deve ao tolueno:etanol conseguir extrair todos os extratíveis contidos no resíduo. O que pode ter ocasionado na extração do material graxo desejado, outros componentes contidos na biomassa.

Tabela 1. Porcentagem do material graxo extraído com diversos solventes.

Solvente	Tempo de extração (horas)	Porcentagem de materiais graxos extraídos (% m/m)
Etanol	6	11,65
Hexano	6	34,60
Etanol: tolueno	6	40,73

5.1.2. Composição dos ácidos graxos por CG- EM

Na Tabela 2 é mostrado a composição de AGL's do caroço de pequi determinado por CG- EM. A análise da composição de AGL's constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação.

O material graxo do caroço de pequi apresentou uma constituição de 92,29% de ácidos graxos insaturados (monoinsaturado: oleico; poliinsaturado: linoleico),

sendo 20,12% representado pelo ácido graxo polinsaturado linoléico e 72,17% pelo ácido graxo monoinsaturado oléico e 7,71% representam a composição de ácidos graxos saturados.

Tabela 2. Composição do material graxo do caroço de pequi determinado por CG-EM.

Composição	%
Ácido oleico (18:1)	72,17
Ácido linoleico (C 18:2 cis/cis 9,12)	20,12
Ácido esteárico (C18:0)	4,27
Ácido palmítico (C16:0)	3,44
INSATURADOS	92,29
SATURADOS	7,71

Uma consequência importante para o perfil de ácidos graxos existente nesse óleo é que diz respeito à influência das propriedades físico-químicas.⁴⁹ Por exemplo, ésteres preparados com ácidos graxos insaturados apresentam-se com baixo número de cetano, formação de resíduos sólidos e sofrem mais facilmente os fenômenos da oxidação, degradação e polimerização.^{50,51} Além disso, estão mais susceptíveis a reação de hidrólise por contaminação com água que os demais ésteres produzidos com ácidos graxos saturados.

5.1.3. Índice de acidez

O controle da acidez dos óleos vegetais é de fundamental importância, pois o excesso de AGL's pode ocasionar reações de saponificação, concorrentes, que competem com a reação principal, a de transesterificação, quando o processo ocorre na presença de catalisadores básicos.^{52, 33} Para saber o melhor processo utilizado para converter o óleo em biodiesel, uma das técnicas fundamentais a se realizar é o índice de acidez. Por isso, de posse desses dados, Tabela 3, pode-se propor a melhor rota de produção de biodiesel, via catálise ácida ou básica.

Pode-se observar que a polpa da macaúba, amêndoa da macaúba e caroço de pequi apresentam elevados índices de acidez comparado com as demais biomassas apresentadas. Isto se deve aos seus sítios oxidativos que advém das

duplas ligações do AGL's que o constitui apresentando menor eficiência de conversão na reação de transesterificação catalisada por base.^{53,54,55}

Para o índice de acidez obtido no óleo vegetal, observou-se valores acima do limite máximo permitido pela ANVISA, no qual recomenda-se ser de no máximo de 3% de ácidos graxos livre para que não haja problemas relacionados a aspectos tecnológicos na produção.⁵⁶

Tabela 3. Índice de acidez do material graxo do caroço de pequi e de outras biomassas para comparação.

Biomassa	Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)
Soja ⁵⁷	0,13
Amêndoa da macaúba ⁵³	59,9
Polpa da macaúba ⁵³	12,8
Polpa do pequi ⁵⁸	3,17
Amêndoa do pequi ⁵⁸	4,94
Caroço do pequi	85,02

Industrialmente, quando se observa um elevado teor de acidez, o processo de formação do biodiesel é realizado em duas fases: (i) esterificação inicial dos AGLs, usando catalisadores ácidos, e em seguida (ii) transesterificação adicional dos triacilgliceróis usando um catalisador alcalino. Este processo atua como alternativa para a correção da acidez da matéria-prima de baixo valor agregado, porém demanda tempo, custos, adição de mais operações unitárias no processo e gera-se mais resíduos para o descarte.^{52,59}

Dentre as diversas alternativas citadas na literatura²⁷ duas alternativas são mais utilizadas em produção a larga escala: a primeira é a realização de duas etapas reacionais de transesterificação, em que na primeira etapa, 95 a 98% dos triacilglicerídeos são transformados em monoalquil ésteres, e a glicerina pode ser fisicamente removida (decantação ou centrifugação) do sistema. Subsequentemente, a fase que contém os ésteres e alguns intermediários ainda não reagidos, como mono e diglicerídeos, é submetida a uma segunda reação de transesterificação permitindo alcançar conversões de 99 a 100%; a segunda alternativa é a blenda desse material graxo com outras matérias primas que

apresentem baixos índices de acidez a fim de diluir a acidez até que se atinja o valor definido como limite para a produção utilizando catálise básica.⁸

5.1.4. Índice de saponificação

A produção de biodiesel é afetada pela presença de AGL's e água. Sendo assim, devido ao material graxo extratido ter apresentado um elevado valor de saponificação, faz com que o triglicerídeo seja hidrolisado, aumentando a quantidade de AGL's. A presença desses em materiais graxos ocasiona uma maior emulsificação entre os ésteres e o glicerol, dificultando a separação de ambos, além de diminuir o rendimento da reação de transesterificação/ esterificação devido ao consumo do catalisador na reação concorrente, a reação de saponificação^{60,61}. Como pode ser visto no mecanismo descrito na Figura 7.

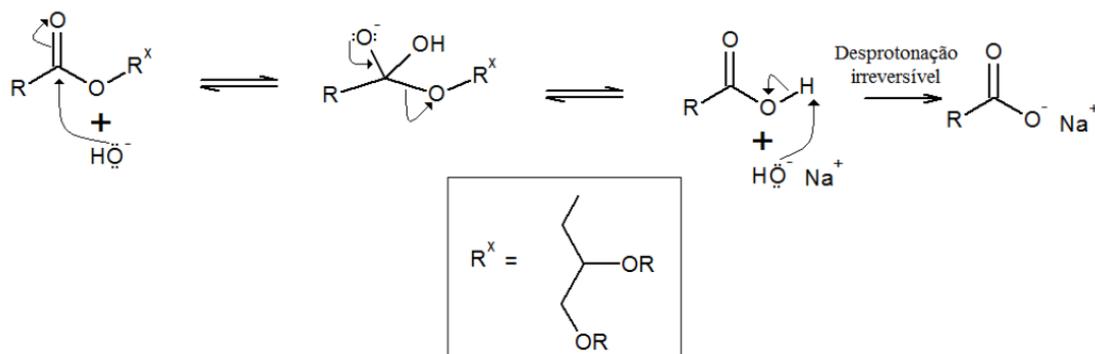


Figura 8. Mecanismo de saponificação dos triglicerídeos.³⁷

Para evitar a reação de saponificação durante a reação de esterificação/transesterificação, é necessário um pré-tratamento da matéria-prima para reduzir o teor destes AGL's, como foi citado no índice de acidez, e a partir daí, prosseguir a produção através da transesterificação alcalina, a mais utilizada industrialmente. Além disso, para reduzir este índice ao longo do armazenamento da matéria prima recomenda-se a remoção de água para que as reações de hidrólise não ocorram ao longo do estoque da matéria prima. Na Tabela 4 observa-se alguns índices de saponificação de óleos vegetais que são utilizados para a produção de biodiesel.⁶⁰

Tabela 4. Índice de saponificação do material graxo de pequi e de outras biomassas para comparação.

Biomassa	Índice de saponificação (ácido oléico mg.(100g) ⁻¹)
Soja ⁵⁷	177,79
amêndoa da macaúba ⁵³	308
polpa da macaúba ⁵³	211,8
polpa do pequi ⁵⁸	194,29
amêndoa do pequi ⁵⁸	206,10
caroço do pequi	391,78

5.1.5. Análise elementar do óleo do caroço do pequi

A análise elementar da biomassa influencia diretamente o seu poder calorífico e a capacidade emissão de gases de efeito estufa. A maior presença de carbono e hidrogênio proporciona um aumento do poder calorífico superior (PCS), pois as ligações de carbono-hidrogênio são mais energéticas que as do carbono com oxigênio. Os resultados são apresentados na Tabela 5.⁶²

Tabela 5. Composição química do material graxo do caroço de pequi, determinada por EDX/FRX e CHNO.

Composto	%
C	84,22
H	14,02
O*	1,08
N	0,11
cinzas	0,57

* - valor calculado a partir dos dados obtidos por análise elementar de CHN e cinzas.

Os principais elementos encontrados na biomassa foram carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), os quais afetam a composição dos gases produzidos pelo processo de combustão, e que apresentam significativo PCS.⁶³

5.1.6. TG/DTG do material graxo de pequi

Pode-se obter informações sobre a estabilidade térmica do material graxo em questão e seu comportamento térmico conforme Figura 8 o qual apresentou 4 etapas de decomposição expressivas: a primeira iniciando em 268,62 °C com uma perda de massa de 77,81% que está associada à degradação e/ou oxidação dos ácidos graxos insaturados, de carotenoides e triacilglicerídeos; a segunda iniciando em 356,51 °C e a terceira iniciando em 419,44 °C com perda de 10,39% e 7,966%, respectivamente, corresponde a degradação de ácidos graxos saturados e demais constituintes de materiais voláteis de alto peso molecular; a quarta perda, iniciando em 504,55 °C com uma perda de massa de 3,240% corresponde a produtos oriundos da oxidação de compostos inorgânicos. Por fim, o resíduo foi de 0,5608% que se refere a cinzas do material graxo residual.⁶⁴

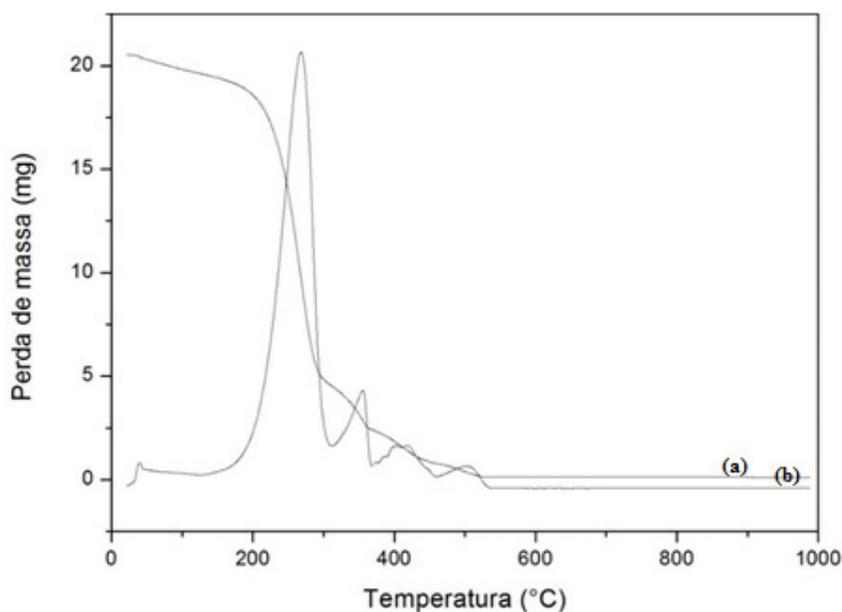


Figura 9. Curva de TG (a) /DTG (b) do material graxo do caroço de pequi.

5.2. Processos de obtenção do biodiesel

5.2.1. Método por transesterificação/esterificação

A metodologia utilizada para a obtenção do biodiesel foi a reação de transesterificação/esterificação, pois conforme a caracterização do material graxo, obtendo-se elevado índice de acidez (85,02 mg KOH/ g óleo) e o elevado índice de saponificação (391,78 ácido oléico g.(100g)⁻¹) não foi feita apenas a reação de transesterificação, pois a concentração de AGL foi superior a 0,5% em peso acarretando em grande formação de sabão, não sendo possível a separação dos produtos.

Os parâmetros utilizados para a reação de transesterificação/esterificação foi: a proporção molar dos reagentes empregados no meio reacional entre o reagente lipídico (material graxo do caroço de pequi) e o álcool utilizado (metanol/ etanol) foi de 1:6, temperatura reacional de 100°C por 1 hora, obtendo-se a seguinte conversão dos ésteres, conforme mostrado na tabela 6.

Tabela 6. Taxa de conversão dos ésteres pelo processo por catálise ácida homogênea de produção de biodiesel.

Álcool utilizado	Taxa de conversão (%)
Metanol	91 ± 2
Etanol	91 ± 2

Industrialmente, o álcool mais utilizado na produção do biodiesel até o momento, é o metanol. Porém, para o Brasil, a melhor rota seria a utilização do etanol, visto que este é um álcool menos tóxico e de fonte renovável, além de que o país é um grande produtor mundial e já possui a tecnologia necessária já desenvolvida e um mercado consolidado.⁶⁵ Além do mais, para a esterificação a quantidade de água no meio reacional não é um grande problema, já que o produto final será a água e o éster etílico.⁶⁶

5.2.2. Método ambientalmente amigável utilizando catálise ácida heterogênea.

Com o intuito de aumentar a competitividade da produção de biodiesel envolvendo o uso de matérias primas de baixo custo (biomassa de 2° geração), as quais são consideradas de baixa qualidade devido ao alto conteúdo de AGL's, foi

proposto um processo mais ambientalmente recomendável, no qual consiste na combinação da extração com a produção de biodiesel de forma acoplada.

Esta metodologia consiste em acrescentar ao solvente de extração um catalisador heterogêneo – resina protônica e fazer uma extração conforme a norma TAPPI 204 om-88. O sistema permaneceu extraindo o material graxo e após 6 horas foi retirado o solvente em excesso e o produto foi analisado por RMN de ^1H conforme descrito na parte experimental. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Taxa de conversão dos ésteres etílicos em sistema acoplado.

Extração de Soxhlet	Taxa de conversão (%)
Etanol	75 ± 2
Etanol + tolueno (2:1; v/v)	67 ± 2

A melhor conversão foi obtida utilizando o solvente etanol:tolueno, pois mesmo apresentando menor proporção de etanol no sistema, obteve-se uma conversão proporcionalmente melhor do que a que foi feita apenas com o etanol.

A conversão encontrada foi baixa comparada a estabelecida pela resolução da ANP n° 14, de 11.5.2012, a qual exige um teor de ésteres igual ou superior a 96,5% para a produção de biodiesel.²⁶ Este resultado pode ser melhorado através de estudo de otimização de condições reacionais. Outra possibilidade seria submeter novamente este éster produzido a mesma condição reacional adicionando etanol e catalisador a fim de deslocar o equilíbrio.

A grande vantagem desta metodologia se deve a facilidade em se recuperar o catalisador do meio de extração/reação, além de ser tolerante a presença de água e possibilidade de ser reutilizável. A desvantagem seria os longos tempos reacionais requeridos, o que limita a aplicação industrial além de ser necessário modificar a configuração das plantas de biodiesel hoje encontradas no mercado. Ou, a aquisição de mais uma unidade industrial paralela, uma vez que a catálise ácida necessita de reatores e equipamentos fabricados com materiais especiais e de elevado custo, que têm a sua corrosividade usual ainda mais potencializada nas condições de alta temperatura empregadas, sem contar a geração de grandes quantidades de efluentes que precisam ser neutralizados.⁸

Para uma aplicação eficiente deste método em escala industrial, ainda é necessário implementar a recuperação de todas as substâncias químicas envolvidas, permitindo o completo reaproveitamento e, quando possível destinar e gerar valor agregado aos subprodutos gerados. Esse fato seria aplicável ao álcool que é empregado em excesso, à água usada durante o refino (lavagem dos ésteres), e à derivatização do catalisador empregado, permitindo transformar este último em algum produto químico reutilizável, evitando assim a formação de qualquer efluente contaminante líquido ou sólido.⁸

5.3. Viabilidade econômica para produção de biodiesel na indústria

Para o melhor aproveitamento da empresa Empório do Cerrado do fruto do pequi, foi proposto um modelo que proporcionaria 3 atividades econômicas utilizando o fruto, conforme o esquema da Figura 9. Porém, de acordo com a Figura 9, a empresa atualmente já executa a 1ª e a 2ª atividade.

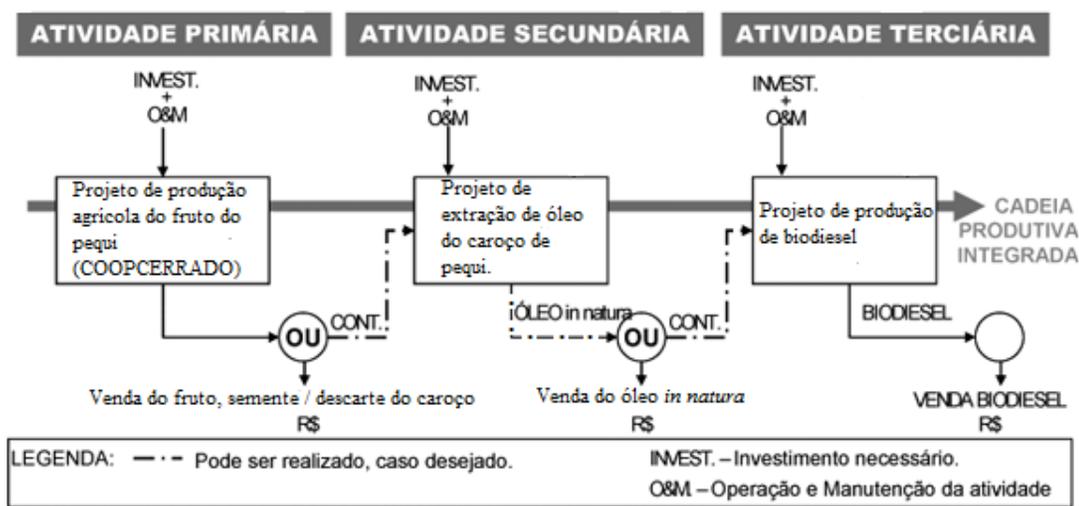


Figura 10. Diagrama esquemático simplificado das possíveis atividades econômicas na empresa Empório do Cerrado.⁶⁷

No entanto, cada atividade econômica demanda um determinado volume de investimentos e custeio das eventuais operação e manutenção correlatas à atividade. Evidentemente, as atividades podem ser executadas conjuntamente por

um mesmo proprietário (investidor), caracterizado como uma cadeia produtiva integrada.⁶⁷

A 2ª e a 3ª etapa são feitas separadas, em que na segunda etapa faria uma extração simples apenas com solvente extraíndo-se o óleo que será vendido e em seguida fazer a terceira etapa, no qual transportaria o óleo residual da segunda etapa para uma planta de óleos, no qual geraria o biodiesel (transesterificação/transterificação; esterificação/transesterificação ou blenda com diesel petroquímico).

Outra alternativa seria 2ª atividade visando o aproveitamento do caroço de pequi, pode-se fazer uma adaptação para a produção de biodiesel o qual envolveria o aproveitamento deste resíduo através da extração por prensa seguida de uma extração por solvente (álcool), utilizando um catalisador heterogêneo (resina protônica) no próprio reator de extração, conforme Figura 10. Assim, a medida que o óleo entrasse em contato com o catalisador, o biodiesel seria obtido ao final do processo. Este produto pode ser utilizado na própria industrial como fonte energética e se atender as normas da ANP, pode ser comercializado ou usado em sua frota de transporte.

A grande vantagem da utilização deste reator de extração do óleo/produção do biodiesel é que não haveria desperdício de solvente, pois ele é reciclado devido ao sistema ser fechado. Além disso, o catalisador é reutilizado, precisando apenas de ativá-lo em uma mufla a temperatura de 200°C e o único subproduto gerado seria a água de purificação do sistema. Esta água iria para a estação de tratamento da própria planta industrial e em seguida reutilizada em trocadores de calor do próprio sistema de extração ou na 1ª etapa para trocadores de calor do moinho/prensa e conseqüentemente não sobrecarregaria o sistema de tratamento das estações de saneamento locais.

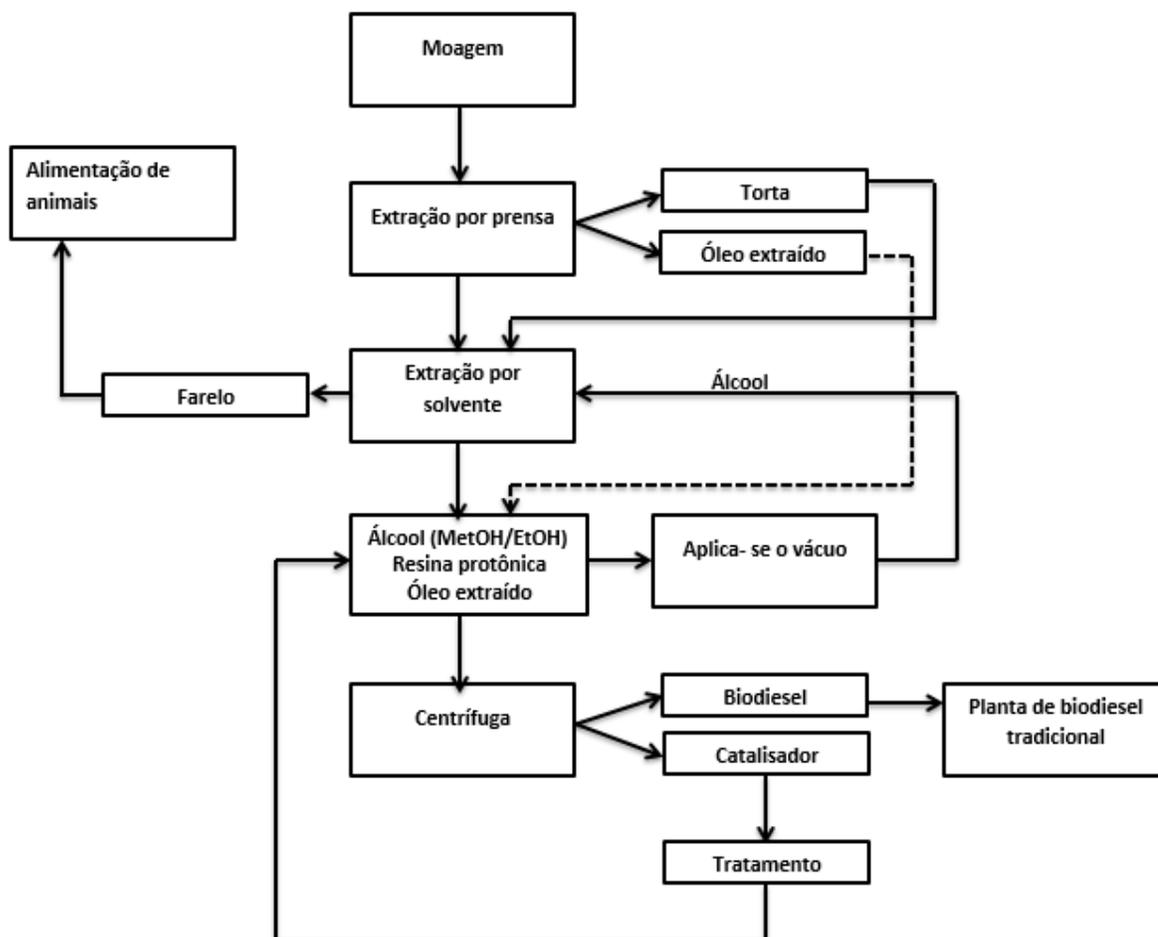


Figura 11. Fluxograma para a produção de biodiesel ambientalmente amigável utilizando catálise heterogênea ácida e acoplado o sistema de extração com o de reação de esterificação.

Os principais investimentos da empresa para a realização da extração acoplada ao sistema de produção de biodiesel para o caroço de pequi seria:

- Dados de Infra-estrutura / Construção Civil: edificação para abrigar o reator de extração de óleo/ produção de biodiesel;
- Reservatório de armazenamento e estocagem.
- Dados de Maquinários: moinho / prensa / filtro-prensa/ centrífuga/ unidade de extração do óleo/ produção de biodiesel.

- Dados de Serviços associados / Operação (O&M): transporte de caroço / despesas operacionais / expectativa de horas anuais de operação da empresa.
- Dados de Insumos necessários: solventes/ catalisadores/ caroço de pequi.
- Dados de Desempenho da indústria: capacidade de processamento da indústria de extração de óleo vegetal de caroço de pequi e produção de biodiesel.
- Dados de Comercialização: valores atualizados de mercado para comercialização da produção do biodiesel de caroço de pequi e do resíduo gerado (farelo).

6. CONCLUSÃO

O caroço de pequi aqui estudado, oriundo da empresa Empório Cerrado, foi caracterizado em relação a sua composição para que fosse feita a melhor rota de aproveitamento energético. Atualmente, este resíduo não apresenta aplicação e nem destinação.

Pela composição, foi visto um teor de 92,29% de ácidos graxos insaturados (monoinsaturado: oleico; polinsaturado: linoleico) e 7,71% representam a composição de ácidos graxos saturados, cuja a melhor forma de extração foi utilizando etanol/tolueno obtendo-se um valor de 40,73%. De acordo com o valor de acidez e índice de saponificação do óleo extraído que foi de 12,2 mg KOH/ g óleo e 391,78 ácido oleico $\text{mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$, respectivamente, a melhor rota para produção de biodiesel foi a esterificação utilizando catalisador homogêneo ácido, utilizando os dois álcoois comerciais empregados industrialmente na produção de biodiesel. As conversões foram de 91%, porém o seu uso não pode ser empregado e nem comercializado diretamente nas plantas tradicionais em função de: não estar conforme as normas da ANP, falta de investimento de reatores específicos, além de no Brasil não existir produção em larga escala utilizando somente a esterificação.

Visando um processo mais ambientalmente amigável, o emprego de resinas protônicas foi aplicado em reator de extração a fim de avaliar um novo método de produção de biodiesel agregando as operações unitárias de extração e conversão a ésteres. Como resultado, foi observado uma conversão de 75% e 67% (álcool e álcool:tolueno), o qual não atende todavia as normas específicas da ANP. Por isso, propõe-se fazer novos estudos, utilizando diferentes parâmetros (testar novas proporções molares de álcool/óleo, alterar a temperatura, propor novos catalisadores).

O esquema de produção para essa nova tecnologia foi proposto o qual requer investimento e adaptações as operações unitárias as quais já são empregadas na empresa.

A produção de biocombustíveis, no Brasil, ainda encontra barreiras, dentre elas a viabilidade técnica e econômica. Estes resultados abrem margem para demais estudos ao que tange à utilização de biomassa residual e emprego de catalisador heterogêneo ácido para a produção de biodiesel a partir de materiais residuais graxos os quais requer mais estudo para adequação as normas em leis

vigentes no país. Vale ressaltar que com este trabalho foi possível demonstrar que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras vegetais para a produção de biocombustíveis é possível, porém requer investimento e capacitação de mão-de-obra para operar a nova planta proposta e análises relacionadas.

7. BIBLIOGRAFIA

1. RAMOS, Luiz Pereira et al. Tecnologias de produção de biodiesel. Revista virtual de química, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
2. DE PAULA PEREIRA, Marlene; FERREIRA, Sebastião Cezar. Produção de biodiesel: desafios e limitações no campo jurídico. Revista de Extensão e Estudos Rurais, v. 1, n. 1, 2014.
3. QUINTELLA, Cristina M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.
4. PRADHAN, Anup et al. The energy balance of soybean oil biodiesel production: a review of past studies. Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers), v. 51, n. 1, p. 185, 2008.
5. LAUFENBERG, G., 2003. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. Bioresource Technology, 87, pp.167-198.
6. AQUARONE, E, BORZANI, W., LIMA, U.A., 1990. Biotecnologia: tópicos de microbiologia industrial. v. 2. São Paulo: E. Blücher.
7. EMPÓRIO DO CERRADO. Disponível em: <http://www.emporiocerrado.org.br/pt-br/documentos/artigo-rede-um-novo-protagonismo-social.pdf> acessado dia 02/03/2015 as 22:24.
8. DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L.; RAMPIN, Márcia A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
9. DE ROSSI, Eduardo; DOS SANTOS, Kenia Gabriela. Óleo de uva para produção de biodiesel. Revista Monografias Ambientais, v. 13, n. 2, p. 3139-3145, 2014
10. PELIZER, Lúcia Helena; PONTIERI, Márcia Helena; DE OLIVEIRA MORAES, Iracema. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos

como perspectiva de redução do impacto ambiental. *Journal of Technology Management & Innovation*, v. 2, n. 1, p. 118-127, 2007

11. ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. Simpósio Internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais - sigera, v. 2, 2011.
12. LIMA, T. R. F. Avaliação bromatológica e degradabilidade do mesocarpo exterior do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb). Universidade Federal de Goiás Campus de Jataí. Curso de zootecnia. 2012.
13. PINZI, S. et al. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 5, p. 2325-2341, 2009.
14. DIAS, Poliana Dos Santos. Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB – Campus de Itapetinga, 2013. 110p.
15. GIOIELLI, Luiz Antonio. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 5, n. 2, p. 211-232, 1996.
16. HOFFMANN, Géza. The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. Academic Press, 2013.
17. SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. *Journal of Food Engineering*, v. 30, n. 1, p. 1-41, 1996.
18. GRANDE, Campo; DO SUL, Mato Grosso. Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com Alta Qualidade: Processo de Refino e Termoestabilidade. 2013.
19. GONZALEZ, Wilma Araújo et al. Biodiesel e óleo vegetal in natura, 2008.
20. MORETTO, E.; FETT, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. Ed. Varela: São Paulo, 1998.

21. PRIEBE, Guilherme Pantaleão da Silva. Avaliação das condições operacionais da produção de oleína obtida a partir de tecido subcutâneo de peles bovinas. 2007.
22. FARIA, E.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. Eclética Química, São Paulo, v.27, p.10-14, 2002
23. GUNSTONE, Frank D.; NORRIS, Frank A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology. Elsevier, 2013.
24. HARTMAN, L; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Série Tecnologia Industrial. v. 13. São Paulo: Comercio, Ciência e Tecnologia, 1982. 169 p. (Secretaria de Estado da Indústria).
25. JAPUDO. Disponível em: <http://www.japudo.com.br/2013/02/21/oleos-vegetais-para-sabao-refinados-ou-nao-refinados-mito/> acessado dia 20/05/2015.
26. ANP- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP Nº 415, de 11 de Maio de 2012. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml . Acesso em: 23/05/2015 as 14:00.
27. GHESTI, Grace Ferreira. Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman. 2006.
28. ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias De Óleos Vegetais. Seminário Biodiesel No Rio Grande Do Sul. . In In: Seminário Biodiesel no Rio Grande Do Sul. Refap. Anais. Canoas, 2005; Vol. 1, pp 1-12.
29. PORTELA, F. M. Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-manso. Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
30. VICENTE, Gemma; MARTINEZ, Mercedes; ARACIL, Jose. Integrated

biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

31. MA, Fangrui; HANNA, Milford A. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999
32. GARCILASSO, Vanessa Pecora. Análise entre processos e matérias-primas para a produção de biodiesel. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
33. SANTOS, Douglas Queiroz. Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como combustível. 2010. Tese de doutorado. Instituto de química. Programa de pós graduação multiinstitucional de doutorado em química UFG//UFMS/UFU. Universidade de Uberlândia.
34. SINHA, S.; AGARWAL, A. K.; GARG, S., Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management* 2008, 49, (5), 1248-1257.
35. GRABBE, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI, A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry* 2001, 37, (1), 65-71.
36. DEMIRBAS, Ö.; KARADAG, A.; ALKAN, M.; DOGAN, M., Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 153, (1-2), 677-684.
37. CLAYDEN, J. G., N.; WARREN, S.; WOTHERS, P., *Organic Chemistry*, Oxford university press. New York, 2001
38. PORTELA, F. M. Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansô. Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011
39. CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C.; MENDONÇA, K. K. M.;

- LOUZEIRO, H. C.; VASCONCELOS, A. C. S.; MACIEL, A. P.; DE SOUZA, A. G.; SILVIA, F. C., Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel* 2010, 89, (5), 1172-1176.
40. COSTA, M. C. et al. High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids. *Fluid Phase Equilibria* 2007, 253, (2), 118-123.
41. ENCINAR, J. M.; SÁNCHEZ, N.; MARTÍNEZ, G.; GARCÍA, L., Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology* 2011, 102, (23), 10907-10914.
42. LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 2010, 28, 500-518.
43. LIMA, L.L. Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rj, 2007.
44. CORDEIRO, Claudiney Soares et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
45. TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.
46. AOCS, American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. USA: AOCS , Ca 5a- 40 (2009); Cd 3-25 (2004).
47. Macedo, J.L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
48. ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado:

espécies vegetais úteis. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998b. 464p.

49. KNOTHE, G. 1H-NMR Spectroscopy of Fatty Acids Quantification by 1H-NMR – Quantification by 1H-NMR. jan., 2006
50. PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, E.A.; PEREIRA, A.P.P.; ANDRADE, J.B. Biodiesel: an overview. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 6b, p. 1313-1330, nov./dec., 2005.
51. POLEDNA, Silvia R. C. Processos de obtenção do biodiesel. SBRT – Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Informações sobre os processos de obtenção do biodiesel. Resposta Técnica - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI RS. Departamento Regional. Rio Grande do Sul, 2005.
52. MELO, MAMF. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. 2010. Tese de Doutorado. Dissertação apresentada a Universidade Federal da Paraíba. x
53. AMARAL, Fabiano Pereira do. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]. 2007. xiii, 52 f. Dissertação (mestrado) -Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2007.
54. DE MATOS, Paulo Roberto Rodrigues. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília..
55. ANGELUCCI, E.; CARVALHO, L. R.; CARVALHO, N. R. P.; FIGUEIREDO, B. I.; MANTOVANI, B. M. D.; MORAES, M. R. Análise química de alimentos: Campinas, São Paulo, 1987. 123p. (Manual Técnico).
56. ANVISA. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES acessado dia 23/05/2015 as 13:20.

57. DA SILVA, Cleber Luís Maia. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas UNICAMP.
58. DEUS, T. N. Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado Multidisciplinar, da Universidade Católica de Goiás. Goiânia. RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de alimentos. São Paulo, SP. Instituto Mauá de Tecnologia, Edgard Blucher. 2004. 184p.
59. RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de alimentos. São Paulo, SP. Instituto Mauá de Tecnologia, Edgard Blucher. 2004. 184p.
60. KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P., Manual de Biodiesel. Blucher ed.; 2006; Vol. 1.
61. LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy 2010, In Press, Corrected Proof.
62. MITTELBACH, M., Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. Bioresource Technology 1996, 56, (1), 7-11.
63. SÁNCHEZ, C. G. Tecnologia da gaseificação de biomassa. Campinas: Editora Átomo, 2010. ISBN 9788576701262.
64. GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; LELES, M.I.G.; Thermal stability studies of some cerrado plant oils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, n. 3, p. 645-648, 7 mar. 2007.
65. DA SILVA FILHO, João Batista; ASSIS, Lívia Mari; BASTOS, Ana Mena Barreto. Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 73 p.

66. MACEDO, I. C; NOGUEIRA, L. A. H. Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.
67. POLIZEL, L. H. et al. AGRIFIS: simulador de prospecção de cenários e avaliação de projetos de produção de sementes, óleo in natura e biodiesel de mamona. Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural, 2006.