



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SERTÃO
PERNAMBUCANO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E PÓS-GRADUAÇÃO

**SÍNTESE DE BODIESEL A PARTIR DAS EXTRAÇÕES DE
ÓLEOS ESSENCIAIS DAS OLEAGINOSAS: CATOLÉ (*Syagrus
Oleracea Becc*) E MACAÚBA (*Acrocomia Aculeata*), POR CATALISE
HOMOGENIA E HETEROGENIA.**

Aylan de Alencar Ferreira

Prof. M.Sc. Tarcísio David Konna Nunes Santos

Orientador

Prof. M.Sc. Jardel Meneses Rocha

Co-orientador

Ouricuri-PE

2016

AYLAN DE ALENCAR FERREIRA

**SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DAS EXTRAÇÕES DE
ÓLEOS ESSENCIAIS DAS OLEAGINOSAS: CATOLÉ (*Syagrus
Oleracea Becc*) E MACAÚBA (*Acrocomia Aculeata*), POR CATALISE
HOMOGENIA E HETEROGENIA.**

Monografia apresentado ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano Campus Ouricuri, sob a orientação do professor orientador: Tarcísio David Konna Nunes Santos e Co-orientador: Jardel Meneses Rocha, em atendimento às exigências para obtenção do título profissional de licenciatura em química.

Ouricuri-PE
2016

AYLAN DE ALENCAR FERREIRA

**SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DAS EXTRAÇÕES DE
ÓLEOS ESSENCIAIS DAS OLEAGINOSAS: CATOLÉ (*Syagrus
Oleracea Becc*) E MACAÚBA (*Acrocomia Aculeata*), POR
CATALISE HOMONÊNEA É HETEROGÊNEA.**

A monografia foi defendida por Aylan de Alencar Ferreira para conquistar o título de Licenciado em Química. Aprovada em 22 de Novembro de 2016, no Instituto Federal de Ouricuri - PE.

Aprovada pela comissão examinadora em Ouricuri – PE 22 de Novembro de 2016.

ANDRE HENRIQUE
BARBOSA DE
OLIVEIRA:01410904300

Assinado de forma digital por
ANDRE HENRIQUE BARBOSA DE
OLIVEIRA:01410904300
Dados: 2018.09.20 15:48:45 -03'00'

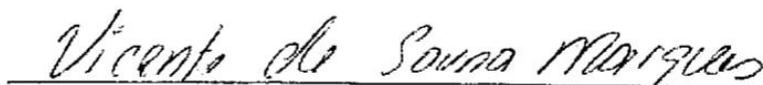
Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano.



Prof. M.Sc. Tarcísio David Konha Nunes Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano.



Prof. M.Sc. Vicente de Sousa Marques

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano.

Ouricuri – PE, 22 Novembro de 2016

F413s Ferreira, Aylan de Alencar

Síntese de biodiesel a partir das extrações de óleos essenciais das oleaginosas: catolé (*syagrus Oleracea becc*) e macaúba (*acrocomia aculeata*), por Catalise homogenia e heterogenia. / aylan ferreira de alencar – 2018 76f.

TCC (Licenciatura Plena em Química) - Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Sertão Pernambucano. Ouricuri, 2018

Orientação: Prof^o M. sc. Tarcísio David Konna Nunes Santos

Coorientador: Prof^o M. sc. Jardel Meneses Rocha

1. Biodiesel. 2. Extração 3. Óleos, I. Título

CDD 633

Antonia A. Gomes CRB 4-2095

Dedico este trabalho aos meus pais, familiares e todos aqueles que contribuíram para minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu bom Deus, que mesmo nas horas de escuridão continuava a mandar sinais de fé e esperança. A toda minha família que me apoiou a buscar uma melhor oportunidade de vida ao Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia, *campus* Ouricuri, o IF Sertão, que me deu a oportunidade de cursar um ensino superior de qualidade, as escolas que me acolheram, aos professores e alunos que me receberam bem e que contribuíram para minha formação acadêmica, profissional e como pessoa.

“Ninguém poderá jamais aperfeiçoar-se, se não tiver o mundo como mestre. A experiência se adquire na prática”.

William Shakespeare

RESUMO

O presente trabalho visa avaliar o processo de extração de óleos de sementes naturais do sertão de Pernambuco tais como a Macaúba, o Catolé e o Licuri, a fim de analisar o rendimento de extração por solvente. Os óleos obtidos da extração por solvente foram utilizados para a obtenção de biodiesel, comparando as catalises homogênea e heterogênea. O biodiesel obtido foi caracterizado em cromatografia gasosa de coluna (CG), teste de iodo, acidez total e índice de saponificação. Ao fim foram comparados os rendimentos das reações de transesterificação, e em seguida será avaliado qual a semente de maior potencial na produção de biodiesel para a região do Sertão Pernambucano.

ABSTRACT

The present work aims to evaluate the process of extraction of oils from natural seeds of the Backwoods of Pernambuco such as Macaúba, Catolé and Licuri, in order to analyze the yield of solvent extraction. The oils obtained from solvent extraction were used to obtain biodiesel, comparing the homogeneous and heterogeneous catalysts. The obtained biodiesel was submitted to Column gas chromatography (GC) iodine test, total acidity and saponification index. Finally, the yields of the transesterification reactions were compared and the seed with the highest production potential for the Backwoods Pernambucano region was evaluated.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Fluxograma para obtenção do Índice de Acidez do Catolé.	31
Esquema 2: Fluxograma para obtenção do Índice de Acidez da Macaúba.....	32
Esquema 3: Fluxograma para obtenção do Índice de Iodo do Catolé pelo método de Hubl.....	34
Esquema 4: Fluxograma para obtenção do Índice de Iodo da Macaúba pelo método de Hubl.....	35
Esquema 5: Fluxograma para obtenção do Índice de Saponificação do Óleo de Catolé.....	37
Esquema 6: Fluxograma para obtenção do Índice de Saponificação do Óleo de Macaúba.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: – Etapas do processo de transesterificação.....	13
Figura: 2 Pedra do Claranã	23
Figura: 3 Colheita dos Frutos Maduros no Chão ao Redor das Arvores.	24
Figura: 4 Escalada e Derrubada dos Cachos e Catação dos Frutos.....	23
Figura 5: Gruta do Claranã.....	24
Figura 6: Escalada e Derrubada dos Cachos de Catolé.	25
Figura: 7 Quebra dos Frutos para Retirada dos Cocos.....	26
Figura: 8 Trituração dos Cocos.	27
Figura: 9 extrator Soxhlet	28
Figura: 10 Fluxograma para Extração do Óleo de Catolé e Macaúba.....	29
Figura 11: armazenamento do biodiesel	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Extração do Óleo de Catolé	47
Tabela 2: Extração do Óleo de Macaúba	47
Tabela 3: Índice de Acidez do óleo de Catolé e Macaúba	49
Tabela 4: Índice de Iodo do Óleo de Catolé e Macaúba	50
Tabela 5: Índice de Saponificação do Óleo de Catolé e Macaúba	51
Tabela 6: Composição em ácidos graxos (CG) das amostras de óleo da amêndoa da polpa dos frutos de catolé e macaúba (%)	52

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE ESQUEMAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
1.0 - introdução.....	1
2.0 - Objetivos.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3.0 - Fundamentação teórica / Referencial teórico.....	5
3.1 Fonte Energética.....	5
3.2 Biodiesel.....	6
3.3 Álcoois.....	10
3.4 Definição.....	11
3.5 Transesterificação.....	13
3.5.1 Transesterificação por catálise Heterogênea.....	14
3.5.2 Transesterificação por catálise Homogênea.....	14
3.6 Matéria prima.....	15
3.6.1 Catolé.....	15
3.6.2 Carnaúba.....	17
3.6.3 Licuri.....	18
3.6.4 Macaúba.....	20
3.7 Métodos de extração.....	21
3.7.1 Extração Artesanal.....	21
3.7.1.1 Extração Mecânica.....	21
3.7.1.2 Prensas Hidráulicas.....	21
3.7.1.3 Prensas contínuas.....	22
3.7.2 Extração por Solvente.....	22
4.0 - Metodologia.....	21
4.1 Local de colheita dos frutos.....	21

4.1.1 Colheita da Macaúba.....	24
4.1.2 Colheita do catolé.....	24
4.1.3 Quebra do Endocarpo das Sementes de Macaúba e Catolé.....	26
4.1.4 Trituração dos Cocos.....	27
4.2 Equipamentos, Materiais e Reagentes.....	21
4.2.1 Equipamentos.....	21
4.2.3 Materiais vidraria	22
4.2.2. Reagentes.....	22
4.3 Método de Extração do Óleo de Catolé e Macaúba	28
4.4 Índices.....	29
4.4.1 Índice de Acidez do óleo de Catolé e Macaúba.....	30
4.4.2 Índice de lodo do óleo de Catolé e Macaúba	33
4.4.2.1 Metodologia:	33
4.4.3 Índice de Saponificação do óleo de Catolé e Macaúba	36
4.4.3.1 Metodologia	36
4.5 Síntese de Biodiesel a partir do óleo de catolé por via homogenia e heterogenia.....	39
4.5.1 Síntese de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Catolé por via Homogenia.....	39
4.5.2 Síntese de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Catolé por via Heterogenia.....	40
4.6 Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir de lipídios, para ser submetido ao teste de CG.....	42
4.6.1 Metodologia:	42
5.0 - Resultados e Discussões.....	47
5.1 Índice de Acidez, lodo e Saponificação	47
5.1.1 Índice de Acidez	48
5.1.2 Índice de lodo	49
5.1.3 Índice de Saponificação.....	50
5.2 Composição e Comparação dos Ácidos Graxos Encontrados nos Óleos de Catolé e Macaúba Submetidos na análise de Cromatografia Gasosa (CG). ...	52

5.3 Rendimento para as Reações de Transesterificação do Óleo de Catolé.	53
6.0 – Conclusão	53
Referências Bibliográficas	59

1.0 - introdução.

Nos últimos anos, o mundo vem buscando desenvolvimentos sustentáveis, ou ambientalmente correta e associada uma economia viável. Esta preocupação com as diversas questões ambientais não se restringe apenas à preservação do nosso planeta. A preocupação com o aquecimento global por exemplo, levou à primeira reunião em 1988 com os líderes de alguns países e da classe científica para debater sobre as mudanças climáticas, na cidade canadense de Toronto, (protocolo de kyoto, 2016).

As mudanças climáticas são, sem dúvida, a maior ameaça socioambiental que o Planeta enfrenta ainda até hoje. Em 1992, foi realizado no Rio de Janeiro a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, também chamada de Eco-92, que reuniu mais de 160 líderes de Estado que se comprometeram e assinaram a Convenção Marco Sobre Mudanças Climáticas Além disso, ficou constatado que alterações climáticas são, principalmente, provocadas pelo dióxido de carbono (CO₂) emitido pela queima de combustíveis fósseis e que seria necessário reduzir as emissões, (FRANCISCO, 1992).

E no ano de 1997, foi assinado, na cidade japonesa, o Protocolo de Kyoto, o mais importante tratado ambiental, o que firmava o compromisso, por parte dos países (desenvolvidos) do norte, para reduzir a emissão de gases. A primeira meta desse Protocolo (2008-2012) é uma redução de 5,2% nas emissões de gases de efeito estufa em 1990, para países desenvolvidos, (FREITAS, Eduardo De. "Protocolo de Kyoto"; *Brasil Escola*).

Os cientistas consideram que esta redução tem que ser de até 50% em emissões globais até 2050, para que o aumento de temperatura da Terra não ultrapasse o limite de 2°C, avaliado como ponto de colapso do clima. Desta forma é de suma importância que o Protocolo de Kyoto seja fortalecido.

Em 2007, lançou uma série de relatórios que falavam sobre os impactos das que afetavam as mudanças climáticas, sobre os países mais pobres do mundo, ou seja, os que têm menos disposição de se adaptarem as mudanças e com menos

responsabilidade causadas com as mudanças climáticas. (Ministério do Meio Ambiente, 2004).

Tais relatórios apontam também para a necessidade de implantação imediata de medidas de reversão dos danos já ocasionados ao meio-ambiente, sob pena de impossibilitarmos a existência de vida em nosso planeta em poucas décadas. Para isso os países desenvolvidos têm que cortar as emissões de maneira drástica e os países como o Brasil, em desenvolvimento têm que combater o desmatamento em suas terras e promover o uso de energias limpas, renováveis e sustentáveis durante o seu desenvolvimento.

Nessa conjuntura, os óleos vegetais aparecem como uma opção para substituição, parcial ou total, ao óleo diesel em motores de ignição por compressão. Apesar do óleo vegetal apresentar características de comburentes, o mesmo não pode ser utilizado diretamente como combustível, devido a algumas propriedades como elevada viscosidade, acidez, água entre outras características, que podem causar prejuízos nos motores movidos a diesel.

Entre os procedimentos, a reação de transesterificação se mostrou como a mais indicada para a finalidade e, atualmente, é a mais utilizada no mundo devido a sua simplicidade e resultados satisfatórios com relação às propriedades encontradas no produto final, conhecido como biodiesel. A transesterificação é a transformação de óleos e gorduras, vegetais ou animais, com algum álcool de preferência de cadeia curta, para formar ésteres (biodiesel) e glicerol, o mecanismo mais aceito da reação de transesterificação de triglicerídeos catalisado por uma base foi proposto por (SCHUCHARDT *et al*, 1998), (MA e HANNA, 1999), (MEHER *et al*, 2006) e (MARCINIUK, 2007).

Esta reação poderia ocorrer sem a utilização de catalisadores, mas os catalisadores são utilizados para reduzir o tempo reacional obtidos nas reações, o uso de catalisadores se torna essencial. Alguns catalisadores são mais utilizados, atualmente, são os de hidróxidos de metais alcalinos assim como o KOH e NaOH.

Os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol, devido às diversas vantagens físicas e químicas e ao baixo custo, o metanol é de fato o mais utilizado

nas reações, onde possui um custo mais elevado que o etanol. Devido ao aumento na fabricação de biodiesel no Brasil e no mundo, também cresce a produção de óleos vegetais, ainda que estas sejam as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil (BARROS E JARDINE, 2016).

A maior parte do biodiesel produzido mundialmente seja natural do óleo de soja, já que as diversas oleaginosas foram analisadas como possíveis fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Dentre elas, no desenvolvimento deste estudo foi considerada a necessidade de produtos biodegradáveis que seja economicamente e tecnicamente viáveis.

Para isto, preferiu-se trabalhar com o óleo de catolé (nome científico: *Syagrus Oleracea* becc.), a carnaúba (nome científico: *Copernicia Prunifera*), o licuri (nome científico: *Syagrus Coronata*) e a macaúba (nome científico: *Acrocomia Aculeata*), como matéria-prima, por tratar-se de plantas adaptadas ao clima semi-árido, e encontrar-se presente em quase todo nordeste brasileiro.

Embora, o preço elevado dos óleos vegetais tem gerado o biodiesel não-competitivo economicamente ao diesel de petróleo, sendo necessários os programas e incentivos do governo. Ainda que o uso de óleos e gorduras residuais como matérias-primas para a produção de biodiesel têm atraído a atenção dos produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo, (BARROS E JARDINE, 2016).

Com isso a reciclagem do óleo de frituras como fonte de biocombustível retiraria um dos maiores composto indesejado do meio ambiente, permitindo a geração de uma fonte de energia alternativa e menos poluente.

2.0 - Objetivos.**2.1 Objetivo geral.**

Propor extrações de óleos essenciais por solvente e a separação de misturas orgânicas de grupos de compostos de propriedades químicas na produção de biodiesel por via homogenia e heterogenia.

2.2 Objetivos específicos.

- Explorar um fruto típico da vegetação do sertão pernambucano aplicada à produção de biodiesel;
- Estudar a produção de biodiesel por catalise homogenia e heterogenial;
- Caracterizar a composição química dos óleos naturais extraídos;
- Comparar o rendimento entre homogenia e heterogenial.

3.0 - Fundamentação teórica / Referencial teórico.**3.1 Fonte Energética.**

As fontes energéticas tem um valor extremamente importantes para os seres humanos atuais, pois ocasionam a eletricidade e os combustíveis que movem as indústrias e sem dúvida os meios de transportes, possibilitam as atividades comerciais, domésticas e de serviços em geral. Mas para isso a energia retirada na natureza precisa ser transformada nas refinarias de petróleo, nas usinas hidrelétricas, nas termoelétricas, nas termonucleares; entre outras (TOLMASQUIM *et al.*,2007).

No entanto as necessidades energéticas no mundo são abastecidas, por fontes petroquímicas, carvão e gás natural, na grande maioria. No entanto vale ressaltar que, o aquecimento global e a poluição ambiental são fatos incontestáveis, as prioridades de alterações na matriz energética tornou-se primordial. Há concordâncias de que a saída para a questão ambiental é o controle sobre o mau uso das fontes energéticas presentes na natureza, estão na ampliação e no uso de fontes energéticas limpas e renováveis.

Tal fato estimulou na busca de energias renováveis, um bom combustível alternativo deverá ser viável tecnicamente, economicamente competitivo, ambientalmente seguro e prontamente disponível, ao contrário dos derivados de petróleo. Nessa situação surgem, os combustíveis obtidos a partir extração de óleos vegetais e gorduras, os conhecidos por biodiesel. Pois combustível com essas características permitem um bom equilíbrio entre os desenvolvimentos agrícola, econômico e ambiental (PIGHINELLI, 2007).

3.2 Biodiesel.

A história do biodiesel eclodiu junto com a criação dos motores diesel no final do século XIX. O motor com maior rendimento termodinâmico inventado em 1893, pelo engenheiro mecânico Rudolf Christian Karl Diesel apresentado em Augsburg foi construído para manejar óleo mineral, com a idealização de um dos sistemas mecânicos mais importantes da história da humanidade, na Alemanha, um motor de combustão interna a pistões que explorava de forma controlada os efeitos de uma reação química.

O fenômeno natural acontece quando o oxigênio puro e óleo misturam-se causando uma explosão. Em 1897, Rudolf Diesel registrou a patente de seu invento que acabou levando seu nome. Diversos outros inventos como bombas e bicos injetores, sistemas de múltiplas engrenagens e outros acessórios foram desenvolvidos a fim de obter um controle da reação e conseguir, assim, movimentar uma máquina (BIODIESELBR, 2010).

O emprego de óleo vegetal no motor diesel foi testado a pedido do governo francês. O objetivo era estimular a autossuficiência energética nas colônias do continente africano, diminuindo os custos com relação às importações de carvão e combustíveis líquidos.

O óleo escolhido para os testes foi o amendoim por conta de sua produção farta, o motor diesel, produzido por uma companhia francesa chamada Otto, movido a óleo de amendoim, foi apresentado numa exposição em Paris em 1900. Outros experimentos foram feitos na Rússia com locomotivas movidas a óleo de mamona e óleos de animais, sob apoio de Rudolf Diesel (KNOTHE, 2006).

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: “O motor diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo tornar-se importante, tanto quanto o petróleo e o carvão são atualmente.” (MOURA, 2010).

Embora tenha sido desenvolvido para trabalhar com óleos de origem vegetal, o combustível mais utilizado é o produto oleoso obtido na primeira fase do refino do petróleo bruto denominado de “Óleo Diesel”. A abundância de petróleo aliada aos baixos custos dos seus derivados fez com que o uso de óleos vegetais caísse no esquecimento por vários anos após o lançamento dos motores a diesel (BLOOMINGTRADE, 2010).

Com o passar dos anos, diversos conflitos entre países e questões ambientais marcaram de forma definitiva o desenvolvimento da consciência auto-sustentável. Durante o período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), por exemplo, muitos governos tiveram suas rotas marítimas de abastecimento de petróleo fechadas e tiveram que adotar o óleo vegetal como combustível de emergência. Porém, com o fim da guerra, as indústrias instaladas para suprir a demanda emergencial, não dispunham de uma base tecnológica apropriada e não progrediram após 1945.

Entretanto, países como EUA, Alemanha e Índia deram continuidade às pesquisas e hoje usufruem de importantes posições mundiais em referência ao uso de óleos vegetais como combustíveis de produção de óleo não possuíam uma base tecnológica adequada minimizando a utilização desses combustíveis. Contudo, o emprego de óleos vegetais como combustível acarretou em uma importante contribuição para o meio científico, aumentando diretamente o número de pesquisas sobre o assunto (SILVA FILHO, 2009).

Com tudo em 1973 e 1974, os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo era um bem não renovável e, por causa disso, iria acabar um dia. Fazendo com que os produtores de petróleo mundiais diminuíssem a produção o que por conseguinte, os preços aumentaram quase as margens de 300% o que tornaria a primeira crise do petróleo. Neste período, diversos países produziam o biodiesel comercialmente, entretanto só foi início as atividades na década de 90 que o processo de industrialização começou efetivamente na Europa (BIODIESELBR, 2010).

No Brasil, o rumo do Biodiesel começou com estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia, na década de 20 do século XX, em meados dos anos 70

criou-se o Pró- Óleo. O professor Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, conseguiu a primeira patente do biodiesel o (PI – 8007957) e do querosene vegetal para aviação Em 1980, passou a se chamar Programa Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, por conta de uma Resolução. (HOLANDA, 2004; PARENTE, 2003 e CAMARGOS, 2005).

O objetivo do programa era fazer substituição de 30% do óleo diesel com a produção de soja, girassol, amendoim e canola. Então, veio de novo à estabilização dos preços do petróleo e a chegada do Proálcool, as oleaginosas tem alto custo, fatores esses que foram decisivos para desaceleração do programa (HOLANDA, et al, 2005).

No final da década de 90, foram realizados testes experimentais em frotas de ônibus no Brasil com o biodiesel feito a partir da soja vindos do EUA, ofertado pela (ASA) American Soybean Association, como objetivo de estimular seu maior concorrente a utilizar a produção local do óleo de soja como combustíveis (USA, 1998).

O Brasil vem acompanhando o movimento mundial de empreendimentos favoráveis ao combate do efeito estufa e introduziu, a partir de 2005, o biodiesel na matriz energética com as condições de mercado e sua produção regulamentada. E em 13 de Janeiro de 2005, o governo federal brasileiro publicou no Diário Oficial da União e promulgou a lei 11.097 que autorizou a introdução de biodiesel na matriz energética brasileira fixando percentuais mínimos obrigatórios de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado aos consumidores finais, em um percentual de 2,0% de 2008 a 2012 e 5,0% até 2013 (Ministério das Minas e Energias, 2010).

Recentemente, a obrigação de se obter novas fontes energéticas está ligada a preocupação com o meio ambiente, a busca por uma “energia limpa” natural de fontes renováveis. E nessa conjuntura, os óleos vegetais e as gorduras animais vêm criando se espaço no mercado com a finalidade de substituir o combustível líquido, mais precisamente o diesel de petróleo. Acerca das projeções mundiais para 2020 seguem otimistas, pois segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), a

substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas renováveis de origem de biomassa segue crescente.

As razões ambientais e o elevado preço do petróleo contribuem para a ampliação de produtos derivados da biomassa, com predominância no etanol, para o uso em automóveis, e o biodiesel, para caminhões, tratores, ônibus, transportes marítimos e aquaviários. O Brasil tem potencial para ser líder mundial na produção de biodiesel. As terras brasileiras são propícias para o cultivo de oleaginosas, pois há o clima favorável, a vocação agrícola e muitas terras virgens (Holanda, 2004).

3.3 Álcoois

Os álcoois mais utilizados são os de cadeia curta como o metanol, etanol e butanol. Esses álcoois apresentam diferentes comportamentos nas reações de esterificação e transesterificação. O metanol é o mais frequentemente utilizado por razões comerciais e de processo (natureza físico-química, cadeia menor e maior reatividade). Entretanto, o etanol vem sendo mais aplicado por ser um recurso renovável e não tóxico (ENSINAR et al, 2005).

O tipo de álcool utilizado na reação é determinante na composição do produto final, devido ao tamanho da cadeia, proporciona menor impedimento estérico e a reação se processa com maior rendimento e menor tempo (SILVEIRA, 2011).

O uso do etanol, mesmo com as suas desvantagens técnicas (separação difícil do biodiesel/glicerina) e econômicas (alto custo) torna-se atrativo, sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O Brasil é o maior produtor mundial desse álcool, o qual possui como características favoráveis, baixa toxicidade e produção a partir de fontes renováveis (BRANDÃO et al, 2016)

3.4 Definição.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução ANP Nº 7 (ANEXO I), de 19/3/2008 (ANP, 2010).

O Biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, pois é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, é um composto que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para fritura de alimentos.

Por apresentar essas características é considerado um combustível “ecologicamente correto”, por reduz de maneira significativa a emissão de poluentes como os hidrocarbonetos que não são queimados completamente e é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns aos derivados de petróleo.

O biodiesel é corretamente nocivo e físico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, podendo ser utilizado em proporções ou puro. De acordo com a lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira e a partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil deve conter, obrigatoriamente, 2% em volume de biodiesel.

A Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. De acordo com a Resolução nº 6 do CNPE, publicada em setembro de 2009, o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel é de 5% (Ministério das Minas e Energias, 2010).

A mistura de biodiesel e óleo diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, B2 é

uma mistura binária cuja porcentagem de biodiesel é igual a 2%, B5 possui 5% de biodiesel e assim até o biodiesel puro B100. Exames alcançados com o biodiesel natural de óleos vegetais novos e de fritura houve redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) com o uso do biodiesel puro de 78%, utilizando metanol. Quando é utilizado o etanol, a redução das emissões pode chegar a um teor próximo de 100% (OLIVEIRA, *et al*, 2003).

3.5 Transesterificação

A produção de biodiesel via catálise homogênea básica é a tecnologia mais empregada industrialmente, por se tratar de um processo mais rápido (quando comparada com a catálise homogênea ácida e catálise heterogênea) mesmo a temperatura ambiente (AZCAN e DANISMAN, 2007). Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase. O mecanismo mais aceito da reação de transesterificação de triglicerídeos catalisado por uma base está apresentado na Figura: 1 e foi proposto por (SCHUCHARDT *et al*, 1998; MA e HANNA, 1999, MEHER *et al*, 2006 e MARCINIUK, 2007).

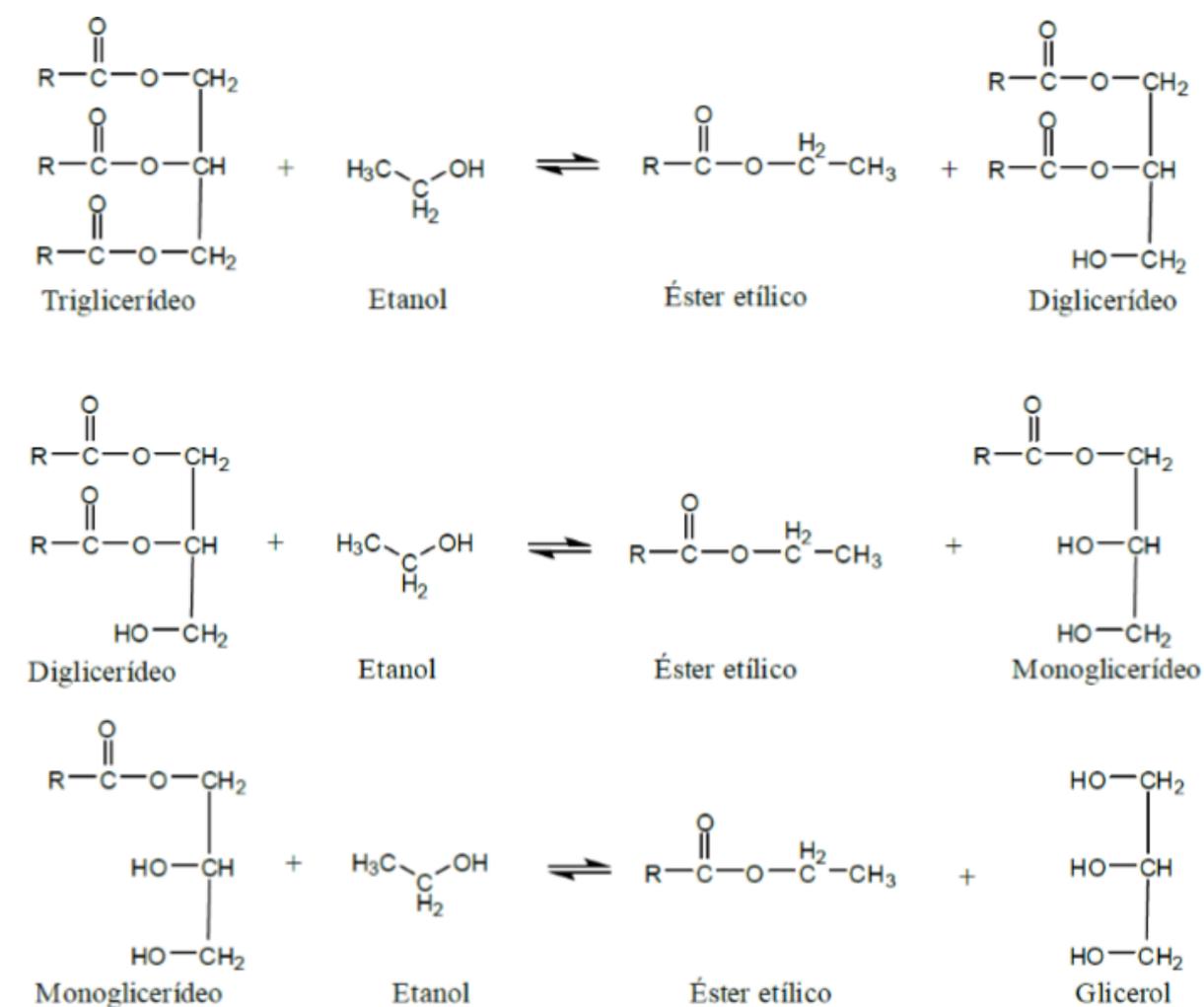


Figura 1: – Etapas do processo de transesterificação.

Fonte: PAIVA (2010).

3.5.1 Transesterificação por catálise Heterogênea.

Na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as duas fases, e a velocidade será em princípio, proporcional à área respectiva. A transesterificação por catálise heterogênea utiliza-se de catalisadores heterogêneos como porfirinas e resinas de troca iônica. Tem a capacidade de reduzir as etapas de purificação do biodiesel e a reutilização do catalisador, permitindo assim uma grande economia do custo de produção (PAIVA et al, 2010).

3.5.2 Transesterificação por catálise Homogênea

Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas. A transesterificação por catálise homogênea é a mais amplamente utilizada por ser um processo simples e por obter altas conversões da matéria-prima em produto.

Os metais de transição são condutores sendo particularmente importantes em catálise. Os óxidos não estequiométricos e sulfuretos são semicondutores a temperaturas elevadas. Os óxidos estequiométricos são isoladores e funcionam como ácidos ou bases. Na catálise em meio ácido utiliza-se ácidos de Brønsted-Lowry, como HCl e H₂SO₄. É normalmente um processo lento que requer altas temperaturas para atingir a conversão esperada. A catálise em meio alcalino é a mais utilizada por ser uma rota mais rápida e economicamente viável, (PAIVA et al, 2010)..

3.6 Matéria prima.

3.6.1 Catolé (nome científico: *syagrus oleracea becc.*) É também conhecida como gueiroba, gariroba, gairoba, jaguaroa, catolé, pati, pati-amargosa, coqueiro-amargoso e palmito-amargoso. É uma espécie monocotiledônea da família *Arecaceae* (*Palmae*) e possui como sinônimos: *Cocos oleracea* Mart, *Cocos oleracea* var. *platyphylla* Drude, *Syagrus oleracea* var. *platyphylla* (Drude) Becc., *Syagrus gomesii* Glassman (DINIZ e SÁ, 1995; LORENZI et al., 2004).

O catolé é uma palmeira do bioma Cerrado, mas pode ser localizada em outras regiões do país. A origem do nome provém da palavra *gwarai-rob*, da língua tupi, que significa o indivíduo amargo. A palmeira pode ser encontrada nos estados do Ceará, Paraíba, Pernambuco, Bahia, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, São Paulo, Paraná, Espírito Santo, Rio de Janeiro e no Distrito Federal.

O catolé é um coco nativo de uma palmeira, da flora brasileira contemporânea do Cerrado, Mata Atlântica e Caatinga, rico em gorduras e tem um leite rico em macronutrientes e micronutrientes. A planta tem caule fino, adaptada para regiões de clima quente, a palmeira chega a atingir até vinte metros de altura. Com folhas e flores que surgem em cachos (ROSA *et al*, 2012).

Dá frutos entre os meses de junho a janeiro, Cada palmeira produz de quatro a oito cachos, sendo que consistir em que cada cacho uma média de 217 cocos. Cada coco pesa em média a 35 gramas. Seus maiores plantadores estão localizados no Nordeste e nos estados de Pernambuco e Bahia, no Brasil. Sua árvore tem cerca de 3 a 5 metros de altura.

As flores são pequenas, reunidas em cachos que surgem predominantemente de maio a agosto, embora floresça e frutifique durante todo o ano, amadurecendo no período de outubro a dezembro. A produção média anual é de 2.000 kg/ha de frutos, podendo alcançar até 4000 kg/ha. Sua amêndoa, rica em óleo vegetal (35 à 38%), extraída artesanalmente por habitantes da região. O coqueiro gosta de clima quente e úmido (LORENZI, 1992).

Seus usos são muitos desde, confecções de artigos regionais tais como: chapéus de palha, vassouras, bolsas (feito a parti de folhas); banquetas de decoração (feito a parti do tronco); ração animal, na culinária, leite, óleo, (feito a parti

da extração das amêndoas). Além do uso terapêutico no tratamento de problema de estômago, diarreia e diurético (ROSA et al., 2012).

Existem dois tipos de catolé: o roxo e o branco. A principal diferença entre eles está na cor e no gosto do palmito, sendo que o catolé roxo possui o palmito mais escuro e amargo e a catolé branco possui o palmito branco e menos amargo, sendo o preferido de todos. Para identificar o tipo de catolé em campo, a diferença está principalmente na cor da face adaxial da bainha e pecíolo das folhas da palmeira.

O catolé roxo apresenta a bainha e o pecíolo de cor verde mais escuro, e o catolé branco, possui a bainha e o pecíolo de cor verde claro. Porém, é muito difícil perceber essa diferença por causa da altura da palmeira, sendo quase impossível em campo, olhar para um catolé e saber se ele é roxo ou branco.

As folhas do catolé branco e o roxo também são consideradas diferentes entre si, em relação ao tamanho e coloração, sendo que o catolé roxo possui mais folhas, mais largas e de coloração verde mais escuro. Segundo Pinto et al. (2010), os principais descritores morfológicos do catolé, entre outros, é a altura e diâmetro do estipe ao 7º anel e o comprimento e diâmetro da pina central das folhas.

Os autores destacaram ainda a importância de se acrescentar aos descritores morfológicos, os descritores agrônômicos relacionados à produção e as características organolépticas do palmito. Almeida et al. (2000) relatam características diferenciais entre indivíduos da espécie, fazendo uma classificação empírica em quatro grupos: catolé-rosa ou jerivá; catolé-macaúba; catolé-branco ou cocão; e catolé-roxo; e citam como principais diferenças morfológicas: o diâmetro e a cor do estipe; o sabor do palmito; o tamanho dos frutos; a taxa de germinação dos frutos; o desenvolvimento da planta pelo tempo de plantio.

3.6.2 Carnaúba (nome científico: *Copernicia Prunifera*) A carnaúba é classificada botanicamente como pertencente à família Palmae, gênero Copernicia e espécie Copernicia prunifera (QUEIROGA, et al, 2012). A carnaúba é a palmeira sertaneja do Nordeste. A árvore tem vida longa e já teve sua beleza e exuberância divulgada em páginas da literatura brasileira. Escritores como Mário de Andrade, José de Alencar e Euclides da Cunha a destacaram em suas obras. Seu nome é derivado do tupi e significa árvore que arranha, por conta da camada de espinhos que cobre a parte inferior do caule (cerratinga, 2016).

A planta nasce em solos arenosos, alagadiços, várzeas ou margens dos rios. O tom das folhas é verde, levemente azulado, em virtude da cobertura de cera. Estudos indicam que a cera natural é uma proteção da carnaúba para evitar a perda de água e, assim, adaptar-se bem as regiões secas, como a Caatinga. A carnaúba oferece possibilidades de atividades econômicas mesmo durante o período de estiagem, tratando-se, portanto de importante alternativa na composição da renda familiar das comunidades rurais.

Oferecendo uma infinidade de usos ao homem: as raízes têm uso medicinal; os frutos possuem rico nutriente para a ração animal; o tronco é madeira de qualidade para construções e também pode ser extraído o palmito; as palhas servem para a produção artesanal, adubação do solo e extração de cera, um insumo valioso que entra na composição de diversos produtos na indústria farmacêutica, na indústria de componentes eletrônicos, produtos alimentícios, como também ceras polidoras e revestimento térmico dos dutos de vapor aquecido na indústria de petróleo. Trata-se de uma planta totalmente aproveitável.

A espécie mais comum encontrada no estado do Rio Grande do Norte é a Copernicia prunifera, Mas também outra espécie, a Copernicia hospita, observada na, pode ser cultivada. Esta espécie é nativa de Cuba, apresenta uma grande produção de frutos, além de possuir porte baixo (ALVES et al., 2008). Devido às suas características, o seu cultivo é mais viável quando o interesse principal são os frutos.

3.6.3 Licuri (nome científico: *Syagrus Coronata*) também é chamado por alicuri, aricuí, adicuri, cabeçudo, coqueiro-aracuri, coqueiro-dicuri, iricuri, oricuri, ouricurizeiro, uricuri e uricuriba. O Licuri é uma palmeira nativa do território brasileiro, podendo ser encontrada, nativamente, desde o sul de Pernambuco, nos estados de Alagoas e Sergipe, toda a região central, oriental e sul da Bahia e abrangendo toda a região norte de Minas Gerais, caracterizando sua preferência por regiões secas e áridas da Caatinga (NOBLICK, 1986).

A palmeira pode alcançar 11 metros de altura, suas folhas enfileiradas parecem formar uma coroa. O óleo de Licuri é obtido com frequência de maneira extrativista pelos moradores e cooperativas na região Nordeste do Brasil desde a época colonial, principalmente por ser uma palmeira inteiramente aproveitável, entretanto a extração indiscriminada contribui para a diminuição dos licurizais nativos.

Em Caldeirão Grande, no estado da Bahia, existe uma empresa que processa o licuri para uso em indústria de produção de sabão e cosméticos, entretanto para o consumo na indústria de alimentos ainda é realizado de maneira extremamente artesanal, mediante a ação de processamento das amêndoas em cooperativas, principalmente no município de Caém – BA (DRUMOND et al., 2004). Geralmente, a extração do óleo de Licuri é realizada pela torra das amêndoas seguido de sua prensagem, a qual é constituída de temperatura e pressão elevadas (QUEIROGA, 2010).

O óleo extraído contém 83,2% de ácidos graxos saturados de cadeia curta e média, valor superior aos ácidos graxos saturados dos óleos de coco e de palma, que apresentam respectivamente, em média, 80% e 50%; já outros óleos revelaram uma média percentual de ácidos graxos saturados abaixo de 25% (ZAMBIAZI et al, 2007). Ainda segundo Queiroga et al (2010), além dos ácidos graxos saturados o licuri apresenta um alto teor de lipídios, por volta de 49%, (11,5%) da amêndoa e 13,2% de carboidratos totais da polpa dos frutos.

LICURI Nas diferentes regiões do Brasil o Licuri também é conhecido como Aricuri, Nicuri, Alicuri e Ouricuri, provenientes de uma planta (palmeira) típica do semiárido nordestino, devido sua preferência por regiões secas e áridas,

adicionalmente também é encontrado no norte de Minas Gerais, central e litoral do estado da Bahia (NOBLICK, 1986).

O tamanho da palmeira (Licuizeiro) pode mudar de acordo com a região e os nutrientes presentes no solo, podendo atingir 8 metros de altura x 1 metro de copa, suas folhas possuem uma média de 3 metros de comprimento, pinadas de pecíolo longo com a bainha invaginante, e seus folíolos, que possuem coloração verde escuro, são arranjados em vários planos (LORENZI, 1992).

3.6.4 Macaúba (nome científico: *Acrocomia Aculeata*). A macaúba pertence à família Palmae, de vasta distribuição geográfica nas Américas. Sua área de ocorrência estende-se desde os Estados de São Paulo e Rio de Janeiro, passando por Minas Gerais e por todo o centro-oeste, nordeste e norte do Brasil atingindo até a América Central. Sendo amplamente espalhados pelas áreas de Cerrado (TEIXEIRA, 1996; MISSOURI, 2012).

Segundo Bondar (2005), a macaúba pode ser encontrada até no território mexicano. A frutificação ocorre durante todo o ano e os frutos amadurecem, principalmente, entre os meses de setembro a janeiro. É uma palmeira que alcança até 25 metros de altura e possui espinhos longos e pontiagudos. Os frutos são importantes para a fauna nativa, pois alimentam araras, cotias, capivaras, antas e emas.

Com folhas de até 5 metros de comprimento, apresenta flores e frutos em cachos que podem chegar a 60 quilos. As flores atraem abelhas e os frutos, marron-amarelados, produzem óleo. A macaúba dá frutos quando alcança entre três e cinco anos de idade. A inflorescência é visitada pelas abelhas do grupo *Trigonia*, que coletam o pólen das flores masculinas e polinizam as flores femininas (HENDERSON et al, 1995; SCARIOT, 1998).

O Seu aproveitamento vai do fruto até a madeira. A polpa e a farinha retirada de seus frutos são ricas em vitamina A e betacaroteno e podem ser usadas para fazer suco, sorvete, bolos, pães e doces. As folhas servem para a confecção de redes e linhas de pescaria. Já a madeira pode ser aproveitada para ser utilizada em casas e outras construções no campo. O óleo da amêndoa é usado na produção de sabão, sabonete, margarina e cosméticos (cerratinga, 2016).

As tortas produzidas a partir do processamento da polpa e da amêndoa são aproveitáveis em rações animais com ótimas características nutricionais e boa palatabilidade (BHERING, 2009). O Brasil desenvolve pesquisas com a macaúba com foco na produção de biodiesel, combustível feito a partir de óleos vegetais. Guedes (1993) apresenta o resultado da análise bromatológica dos frutos de macaúba realizado por Hiane et al. (1992) e Miyagusku e Hiane (1993).

3.7 Métodos de extração.

3.7.1 Extração Artesanal.

Nesta extração a polpa do fruto é submetida a um cozimento intensivo com água, separando o óleo sobrenadante da água. Em seguida, o óleo é seco em fogo baixo, utilizando um recipiente metálico (panela de alumínio) ou é separado por centrifugação até perda da opacidade devido à umidade. O óleo obtido é filtrado em papel de filtro de uso caseiro (DEUS, 2008).

3.7.1.1 Extração Mecânica.

Trata-se da intervenção na separação da fase líquida da fase sólida pela aplicação de uma força de compressão, este método é geralmente usado pelas indústrias de alimentos e bebidas. Onde geralmente são necessários pré-tratamentos de despulpamento, onde ocorre a redução de tamanho e aquecimento antes da separação do líquido para aumentar o rendimento (BRENNAN et al., 1990). A principal finalidade desta operação é a máxima separação de óleo, o que significa mínima matéria graxa no resíduo e perdas mínimas posteriores na purificação (RITTNER, 1996).

3.7.1.2 Prensas Hidráulicas.

A prensagem hidráulica é um método que não utiliza solvente ou algum tipo de gás, e quando submetido a esse processo obtém-se um produto com suas propriedades naturais preservadas. No entanto, normalmente é realizada em combinação com a extração por solvente, pela sua menor eficiência na retirada de óleo, a menos que seja aplicada alta pressão, o que reduziria o conteúdo de óleo residual na torta a até 5%, dispensando o subsequente uso do solvente (MORETTO e FETT, 1998).

A eficiência das prensas manuais é influenciada diretamente pelo pré-tratamento a que a matéria-prima é submetida, já que nesse tipo de instalação a operação de esterilização (aquecimento) é realizada a pressão atmosférica e a desintegração mecânica, sem aquecimento. As prensas automáticas são muito mais eficientes e de maior capacidade (RITTNER, 1995).

3.7.1.3 Prensas contínuas.

A prensa de parafusos, é um tipo de prensa contínua em que polpa do fruto ou sementes alimenta um cilindro de paredes espessas contendo um parafuso rotativo polido de tamanho decrescente (BRENNAN et al, 1990). O material colocado entre o parafuso e o interior do cilindro passa através dele com uma taxa de fluxo que reduz gradualmente, realizando uma força compressora. As paredes do cilindro contêm finas perfurações ou fendas cobertas por telas ajustáveis, através das quais o líquido é drenado da torta.

Algumas extrações apresentam certos problemas com frutos que possuem partículas finas devido a passagem pelo líquido, sendo necessária a clarificação por centrifugação ou filtração (BRENNAN et al., 1990).

3.7.2 Extração por Solvente.

Um dos principais usos dessa extração por solvente é a separação de misturas orgânicas de grupos de compostos de propriedades químicas parecidas, como na remoção ou produção de substâncias aromáticas. Posteriormente este método é aplicado também para a produção de fármacos e em processos ambientais, constituindo uma etapa durante a qual uma fase orgânica está em contato com uma fase aquosa ou outra fase orgânica imiscível (WARTHENSEN e MUEHLENKAMP, 1992).

Na produção de óleos vegetais, são utilizando solventes orgânicos, como hexano, acetona e éter. Na extração por solvente, tem se duas fases que estão em contatos, os solutos podem se difundir do sólido para a fase líquida, resultando na separação dos compostos contidos originalmente no sólido (GEANKOPLIS, 2003).

O material que será submetido à extração é triturado ou laminado para que facilite a penetração do solvente no material, pois deste modo, além de estar contido no interior das células também estará em forma de uma camada em volta das partículas do material, sendo removido por simples dissolução (MORETTO e FETT, 1998). É uma operação de transferência de massa amplamente utilizada na indústria de alimentos para retirar o óleo de sementes ou polpas oleaginosas, estas sementes

são colocadas em contato com o solvente, de maneira que ocorra a transferência do óleo da fase sólida para a fase líquida (PERRY e CHILTON, 1986).

O sistema de extração por leito móvel, vem sendo o mais empregado para produção de óleos vegetais de sementes oleaginosas, tais como algodão, amendoim e soja. As sementes são submetidas à alguns pré-tratamentos, tais como descascamento do fruto, parcial desidratação, moagem é às vezes cozimento. Por isto o extrato resultante, composto de soluto e solvente, pode conter algumas partículas sólidas finamente divididas, que podem ser retiradas por filtração ou centrifugação. Para a remoção do solvente é necessária a evaporação (GEANKOPLIS, 2003).

4.0 - Metodologia

4.1 Equipamentos, Materiais e Reagentes.

Os materiais, equipamentos e reagentes utilizados para os experimentos foram os existentes no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano e da Universidade Federal do Piauí. As relações de materiais, equipamentos e reagentes utilizados estão a seguir:

4.1.1 Equipamentos.

- Agitador magnético com aquecedor da marca LS Logen Sientific, Serie: 5710, Modelo: LS59220P;
- Agitador magnético com aquecedor da marca Fisantom Brasil, Serie: 1488085, Modelo: 752^a;
- Anel ou argola;
- Balança analítica da marca Bel, Modelo: Mark M214A, com capacidade Max. 210 g;
- Capela para exaustão de gases da marca SP Plabor;
- Centrifuga da marca LS Logen;
- Cromatógrafo Gasoso da marca Shimadzu GC-2010 Plus, Serie: 2010 Plus com detectores de alta sensibilidade;
- Espátula;
- Estufa;
- Garra de condensador;
- Liquidificador da marca Arno Magiclean Magf, Modelo: Magf;
- Manta aquecedora da marca WEA, Produto: MA1 Modelo: 1000;
- Medidor de pH;
- Papel de filtro;
- Peneiras 325 mesh de aço inox da marca Bertel, Isso: 3310/1, com duas granulométrica a primeira com a mesh de numero 5 e a segunda com a mesh 2;
- Pipetador;
- Pinça de madeira;
- Pinça de metalica;
- Pisseta;
- Suporte universal;
- Termômetro.

4.1.2 Materiais vidraria

- Extrator Soxhlet;
- Béquer de 250 mL;
- Balão de fundo redondo;
- Balão volumétrico;
- Bureta;
- Condensador;
- Erlenmeyer 250 mL;
- Funil de separação;
- Funil de haste longa;
- Pipeta graduada;
- Pipeta volumétrica;
- Proveta graduada;
- Bastão de vidro.

4.1.3 Reagentes.

- Álcool etílico P.A. (Isofar);
- Acido clorídrico P.A. (Dinamica);
- Acetona P.A. (Qhemis);
- Carbonato de sódio P.A. (Merck);
- Cloreto de amônio P.A. (Reagen);
- Éter etílico P.A. (Chemco);
- Glicerina P.A. (Synth);
- Hidróxido de potássio lentilhas P.A. (Vetec);
- Hidróxido de sódio em escamas P.A. (Soécia);
- Iodo sublimado P.A. (Isofar);
- Iodeto de potássio P.A. (Isofar);
- Oxido de estrôncio sintetizada no laboratório;
- Sulfato de sódio P.A. (Isolar);
- Tiosulfato de sódio P.A. (Dinâmica);
- Água destilada, destilada em destilador tipo pilsen.

4.2 Local de colheita dos frutos.

A colheita dos frutos aconteceu no Sítio Pedra, no município de Bodocó, sertão do Araripe, Pernambuco, a fazenda tem acesso a partir da sede do município de Bodocó saída pela estrada do Arapuã, seguir pela estrada da Jibóia, perfazendo quatro quilômetros e seguir por mais 7,8 quilômetros. A pedra tem grande afloramento rochoso, bastante imponente, que apresenta uma caverna que já foi utilizada até como local para a realização de uma quadrilha junina.

O local se destaca por sua beleza, sendo apontado pelos moradores locais e de municípios vizinhos como o principal atrativo da região. Na rocha tem-se cactáceas como quipá, xique-xique, além de bromeléáceas como caruá. Ao longo de toda a rocha tem-se também coco catolé, pau mocó, pau d'arco, tamburil, macaúba, cedro, entre outras árvores. Na parte superior da pedra, tem-se o caldeirão olho da pedra, local utilizado para banho. Uma vez subido a pedra, tem-se uma visão panorâmica de uma vasta depressão marcada pela vegetação de caatinga.



Figura: 2 Pedra do Claranã

Fonte: Secretaria de Turismo de Pernambuco/Empetur, 2016.

4.2.1 Colheita da Macaúba.

A colheita dos frutos e das imagens só foi possível graças à colaboração de algumas pessoas que contribuíram para esse trabalho, e ao chegar ao Sítio Pedra foi contactado o morador residente para que pudessemos ter a deliberação de entrada no sitio e poder derrubar e recolher os frutos, depois de ter acesso liberado, caminhou em busca das arvores oleaginosas de catolé, e macaúba que se encontravam perdida no meio da mata e algumas com os difíceis acessos para as derrubadas e colheita dos frutos.

Alguns frutos já foram encontrados no meio do curral de bois, pois o animal se alimenta do fruto mastigando o epicarpo (cascara fruta) que corresponde a 21% e o mesocarpo (parte comestível) 38% deixando apenas endocarpo (parte dura envolvendo o coco) 34% e o endosperma 7% (coco) que é a matéria prima para o biodiesel, as primeiras arvores a serem encontradas foram as de macaúba que se localizava no caminho entre a casa dos moradores e a base da pedra do claranã, no começo foi feito uma catação dos frutos que já se encontrava derrubado no chão devido ao tempo de amadurecimento ao redor de todas as arvores, como pode ser visto na figura 3.



Figura: 3 Colheita dos Frutos Maduros no Chão ao Redor das Arvores.

Fonte: Próprio do Autor, 2015.

A derrubada dos cachos de macaúba só foi possível acontecer por que havia crescido uma arvore ao lado onde foi possível a escalada da arvore e derrubada dos cachos com o auxilio de um facão, já que o pé de macaúba contem muitos espinhos ao redor de seu tronco dificultado uma possível escalada, como pode ser vista na figura 4.



Figura: 4 Escalada e Derrubada dos Cachos e Catação dos Frutos.
Fonte: Próprio do Autor, 2015.

Os frutos de macaúba foram selecionados e catados todos ainda no local da colheita, para a seleção dos frutos foram selecionados pela cor, peso e teste das amostras, pela cor, os frutos de aparentavam a cor muito verde representava sinal de um fruto que não estava maduro, pelo peso, os frutos que estavam muito leve apresentavam sinais que não cotinha mais o endosperma,

Foram selecionados alguns corpos de provas de frutos verdes e frutos muito leves onde todos foram submetidos à quebra do endocarpo ali mesmo no local de colheita com o auxilio de duas pedras, provando que todos os frutos de cor muito verde estavam imaturos para colheita e os leves estavam sem endosperma devido ao tempo de decomposição, após a seleção dos frutos de macaúba todos foram

separados e acondicionados em um saco de náilon e deixados em um local seguro para serem transportados.

4.2.2 Colheita do catolé.

A colheita do catolé aconteceu no mesmo dia, após a coleta da macaúba saímos à procura dos pés de catolé no meio da mata, depois de meia hora de caminhada a procura obtivemos as informações das pessoas que por ali circulavam que haveria pés de catolé depois da gruta, como pode ser visto na figura 5.



Figura 5: Gruta do Claranã.

Fonte: Secretaria de Turismo de Pernambuco/Empetur, 2016.

Após a localização dos pés de catolé, percebeu-se que a derrubada dos cachos seria complicada devido ao difícil acesso, pois os pés eram muito altos e continha muitas pedras altas ao seu redor dificultando as escaladas, foram feitas algumas sondagem ao redor das plantas e das pedras para a verificação das sementes ali deixadas pelos animais que se alimentam dos frutos.

A semente é constituída por: epicarpo (verde-amarelada); mesocarpo (carnoso, amarelado, fibroso); endocarpo (espesso, lignificado, celulósico). Cada cacho produz

aprox. 60-120 frutos, depois do recolhimento das sementes em um só local foram iniciada a escalada nos pés de catolé como pode ser visto na figura 6.



Figura 6: Escalada e Derrubada dos Cachos de Catolé.
Fonte: Próprio do Autor, 2015.

Para a seleção dos frutos de catolé foram utilizados os mesmos métodos da macaúba pela cor, e peso dos frutos, pela cor, os frutos do catolé quando maduros apresentam uma cor característica verde-amarelada, para o teste foram selecionados algumas amostras dos frutos e submetidos à quebra do endocarpo ali mesmo no local da colheita, e posteriormente após a seleção dos frutos de catolé, todos foram separados e embalados em um saco de náilon e levados com segurança para serem transportados juntos com os de macaúba para casa.

4.2.3 Quebra do Endocarpo das Sementes de Macaúba e Catolé.

Para a quebra dos endocarpos de macaúba foram utilizadas as seguintes ferramentas: uma barra de ferro (pedaço de trilho de trem) uma marreta de ferro com cabo de madeira; um cinturão de corro e uma faca de cerra, com o auxílio do cinturão foi posicionado o caroço das sementes sobre a barra de ferro e deferidos golpes de marreta sobre a semente para romper o endocarpo e poder se retirado o endosperma que as vezes ficava prensados e era removidos com o auxílio da faca de serra.



Figura: 7 Quebra dos Frutos para Retirada dos Cocos.
Fonte: Própria do Autor, 2015.

Esse processo foi feito diversas vezes de um a um ate que se obtivessem todos os coquinhos coletados na pedra do claranã.

4.2.4 Trituração dos Cocos.

Para a trituração dos cocos foram utilizados os seguintes equipamentos: um liquidificador arno magiclean magf modelo: magf, e uma peneiras 325 mesh de aço inox bertel, isso 3310/1 com duas granulométrica a primeira com a mesh de numero 5 e a segunda com a mesh 2 e a base da peneira para coleta dos grãos.



Figura: 8 Trituração dos Cocos.

Fonte: Própria do autor e retirada da internet.

Após a trituração, os cocos foram armazenados em vasilhas plásticas de 3kg lavados e secos e bem fechados para evitar a entrada de ar no recipiente e possível criação de fungos e decomposição do material.

4.3 Método de Extração do Óleo de Catolé e Macaúba

O método empregado para a extração foi o 3.7.2 Extração por Solvente descrito acima no referencial teórico, um dos principais usos dessa extração é a separação de misturas orgânicas, na produção de óleos vegetais, foi utilizando o solvente orgânico, acetona na extração onde as duas fases que estão em contato, os solutos podem se difundir do sólido para a fase líquida, resultando na separação dos compostos contidos originalmente no sólido.

As sementes de Catolé e Macaúba que foram submetidos à extração foram trituradas em liquidificador para que facilite a penetração do solvente no material, em seguida foram passadas um a um em peneiras #325 mesh, como o numero da mesh 5 e 2, o material coletado na base foi separados transferido para vasilhas de plásticas de 3,5 kg lavados com água e sabão e secos com papel toalha, logo após as sementes trituradas foram pesados sobre um papel de filtro na balança analítica e transferidos para pequenos pacotinhos feitos de papel de filtro contendo a massa entre 10.0000 g a 10,0150 g cada.

Logo após foram colocados em contato com o solvente acetona dentro do extrator Soxhlet, acoplado com um balão de fundo redondo e um condensador de Liebig ligado a um sistema de resfriamento com água gelada dentro de uma caixa de isopor, a água era resfriada com garrafas de gelo e uma bomba de aquário fazia o trabalho de envia água para dentro dos condensadores e retornava de volta para a caixa de isopor.

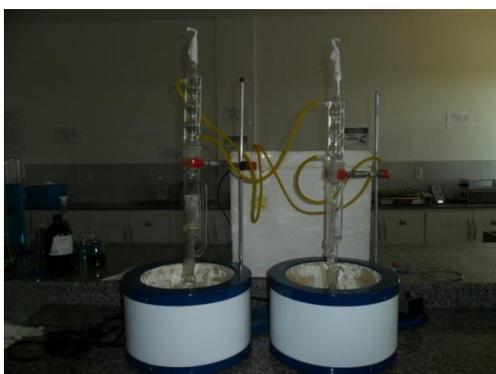


Figura: 9 extrator Soxhlet

Fonte: Própria do autor

Esse processo de extração das sementes foi utilizado até terminar as extrações para agilizar a demanda de óleo extraído foi utilizado de dois a três sistemas completos de extração, e os óleos coletados foram armazenados em recipientes de

vidro

bem



fechados e em seguida enrolados em papel alumínio para evita a oxidação pela luz, e colocado em local ventilado.



Figura: 10 Fluxograma para Extração do Óleo de Catolé e Macaúba

Fonte: Própria do autor



Sementes de Catolé e Macaúba

Trituração

Peneiração

Ferreira A.de A.

4.4 Indicies

4.4.1 Índice de Acidez do óleo de Catolé e Macaúba

A determinação do índice de acidez é muito importante, uma vez que fornece dados preciosos a respeito da conservação de um óleo. É uma análise muito importante para o biodiesel, uma vez que, se estiver elevado o nível de acidez dificultará na reação e na produção do biodiesel por via básica, porque um biodiesel ácido pode danificar o motor através da corrosão, ou deterioração do biocombustível (SILVA, 2016).

Já que o biodiesel pode ser obtido através dos óleos minerais por isso a importância de analisar físico-química que geralmente são expressos em termos de índice de acidez ou em gramas de ácido oléico de uma amostra de óleo para a produção de biodiesel e a partir disso comparar os resultados com os parâmetros pré-estabelecidos pela ANP e alertar para os danos que este pode causar nos automóveis se produzido e posteriormente utilizado indevidamente.

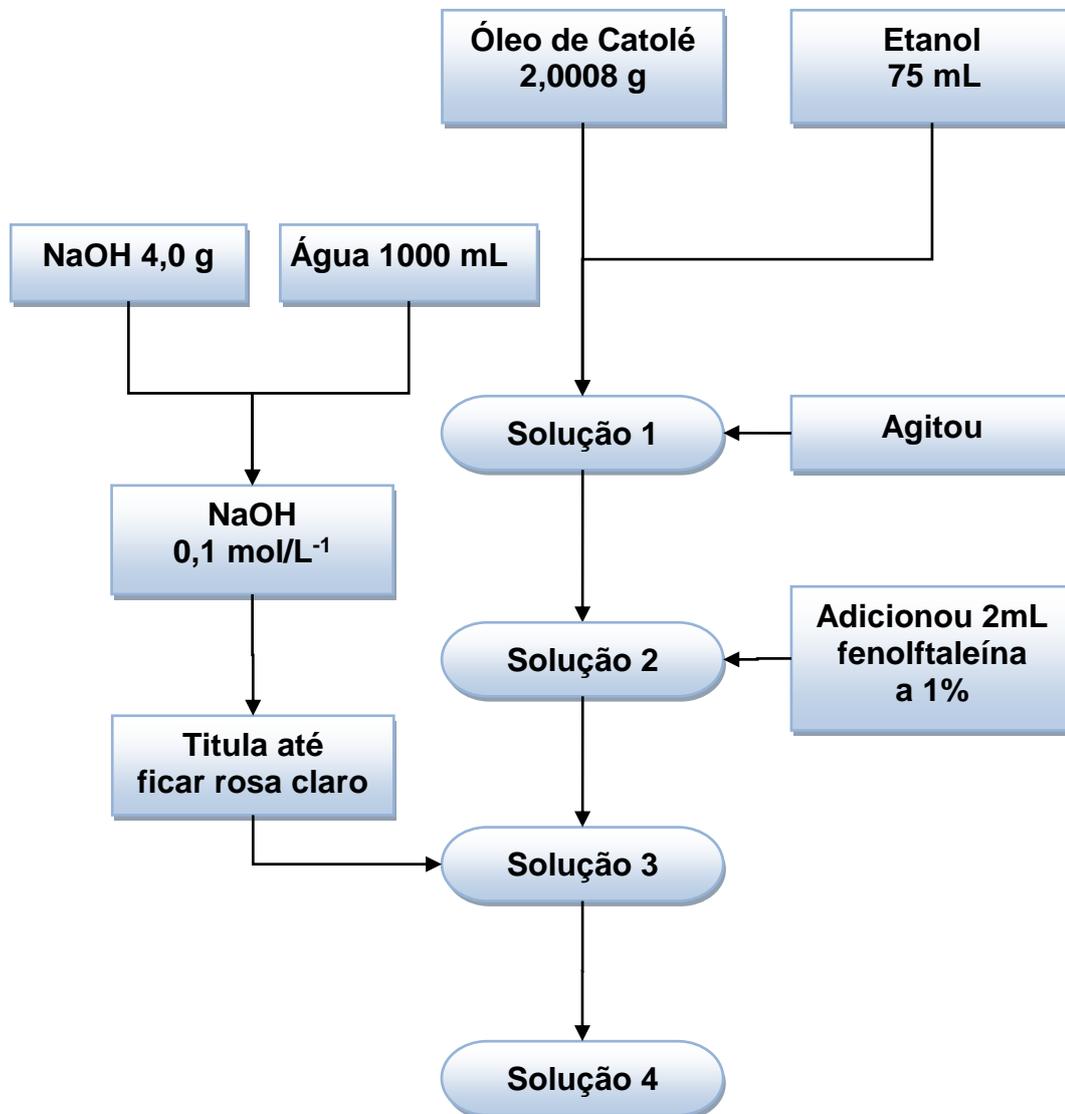
Metodologia: Para a titulação em meio básico foram utilizados:

- Óleo de milho comercial
- Hidróxido de sódio
- Etanol
- Fenolftaleína
- Água destilada

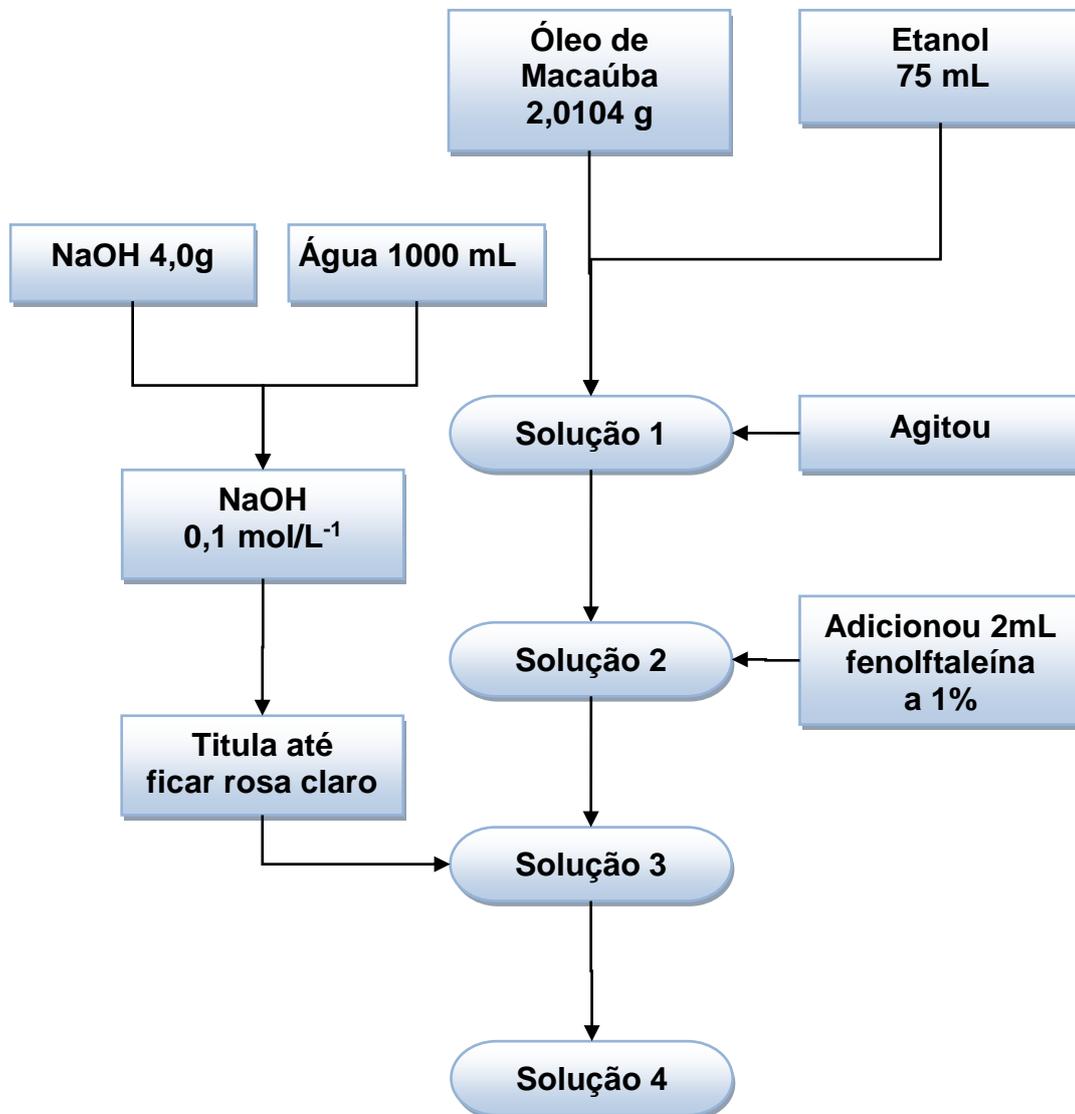
Inicialmente, para o preparo do titulado, foi pesado 4,0 g de hidróxido de sódio (NaOH) e dissolvido em 1000 ml de água, para obtenção da concentração de 0,1 mol/L. Pesou-se 2,0008 g de óleo em um erlenmeyer 250 ml, em seguida foi adicionado 75 ml de etanol previamente neutralizado. A amostra foi agitada para dissolução e em seguida adicionado 2,0 ml de fenolftaleína 1%, esta que age como indicador.

A titulação foi iniciada com a solução de NaOH 0,1 mol/L até atingir uma coloração levemente rósea, por no mínimo, 15 segundos.

Esquema 1: Fluxograma para obtenção do Índice de Acidez do Catolé.



Esquema 2: Fluxograma para obtenção do Índice de Acidez da Macaúba.



4.4.2 Índice de Iodo do óleo de Catolé e Macaúba

O índice de iodo está relacionado com as reações de halogenação onde cada dupla ligação presente em ácidos graxos insaturados pode facilmente reagir com dois átomos de halogênio, por exemplo, (cloro, bromo ou iodo,) produzindo derivados trans-saturados. Quantidade elevada de insaturações apresenta baixa estabilidade oxidativa e elevada degradação dos óleos (LEAL, 2008). De acordo com Bueno (2007), a composição do biodiesel está diretamente ligada à composição do óleo usado como matéria-prima.

Segundo Maia (2006), quanto maior o índice de iodo, maior o número de duplas ligações (insaturações) presentes no óleo, sendo assim, há uma maior probabilidade da amostra ser considerada como um óleo do que uma gordura, já que os óleos possuem um maior grau de insaturação do que as gorduras, o que justifica elas serem sólidas à temperatura ambiente (25°C)

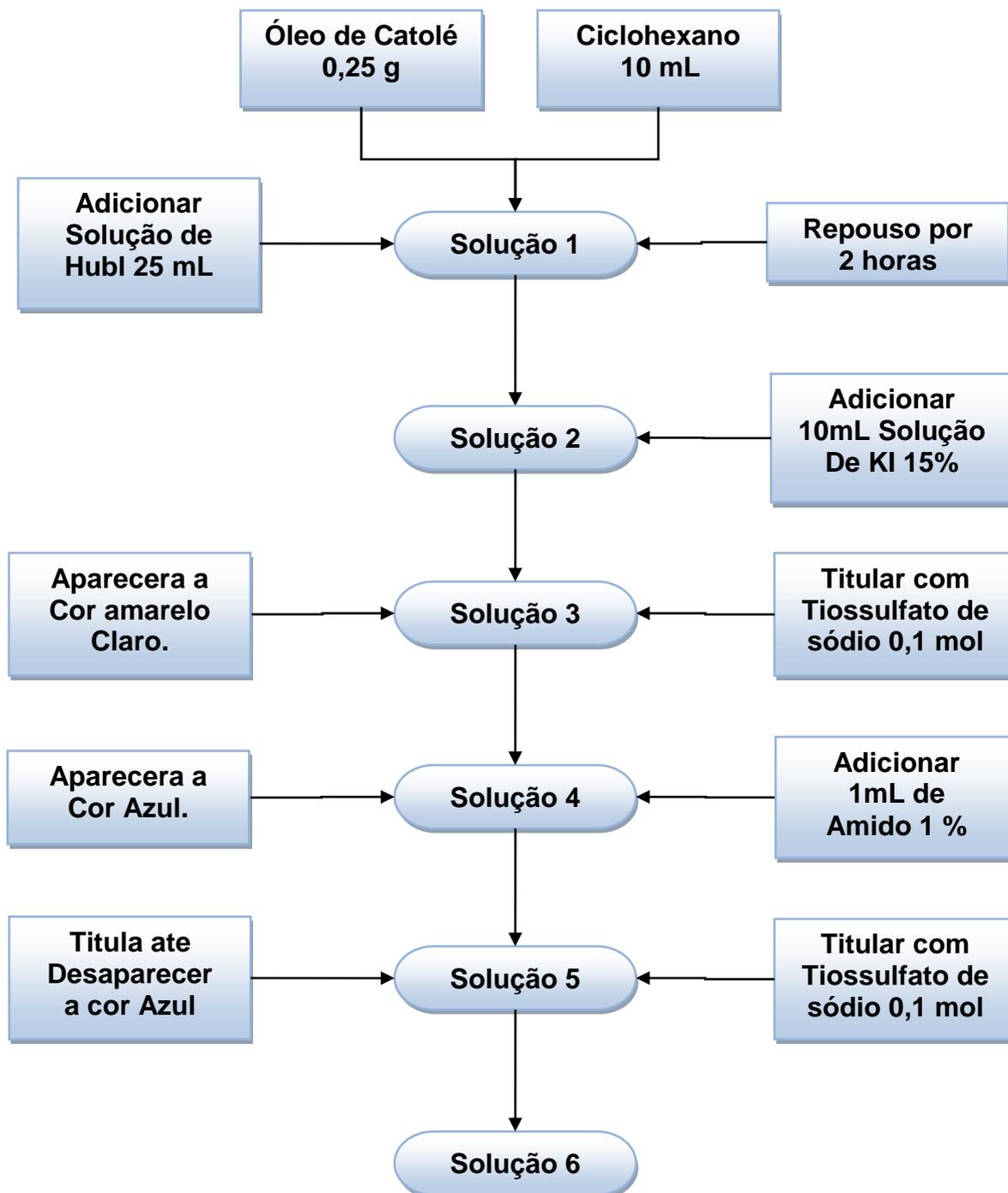
4.4.2.1 Metodologia: Foram usados os seguintes materiais e reagentes:

- Dois frascos de 300 mL com rolha esmerilhada;
- Proveta de 100 mL;
- Bureta de 25 mL;
- Ciclohexano p.a.;
- Solução de KI 15% (recente);
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;
- Solução de amido 1 %;
- Solução de Hubl;
- Solução A: solução alcoólica de iodo 5% (usar álcool etílico 95°GL);
- Solução B: solução alcoólica de cloreto de mercúrio II a 6% (álcool 96°GL).
- Misture volumes iguais das duas soluções 12 horas antes de usar.

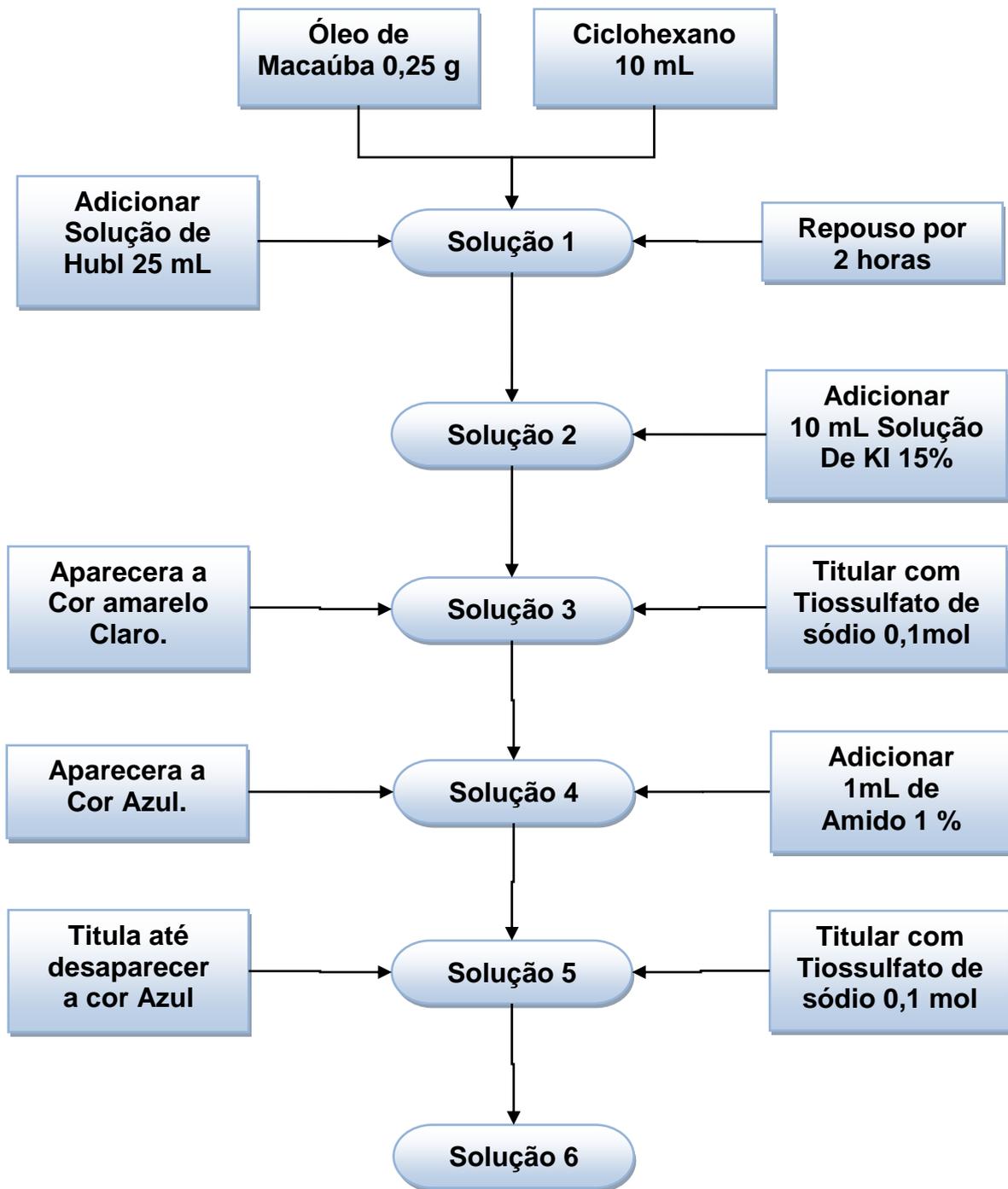
Pesou-se 0,25 g da amostra no frasco com rolha esmerilhada, adicionou-se 10 mL de clorofórmio. Adicionou-se com uma proveta, 25 mL de solução de iodo (Hubl), deixou-se em repouso durante 1 hora, ao abrigo da luz, agitando ocasionalmente.

Adicionou-se 10 mL de solução recente de KI a 15% e 100 mL de H₂O. Titulou-se o excesso de iodo com solução de tiosulfato de sódio 0,1N. Quando o titulado estiver amarelo claro, adicionou-se 1 mL de solução de amido a 0,5% como indicador. Continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul.

Esquema 3: Fluxograma para obtenção do Índice de Iodo do Catolé pelo método de Hubl.



Esquema 4: Fluxograma para obtenção do Índice de Iodo da Macaúba pelo método de Hubl



4.4.3 Índice de Saponificação do óleo de Catolé e Macaúba

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. O índice de saponificação não serve para identificar o óleo, uma vez que muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes, pois é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e/ou gordura. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra.

Ribeiro e Seravlli (2007) dizem que as reações de saponificação servem de base para importantes determinações analíticas, as quais têm por objetivo informar sobre o comportamento dos óleos e gorduras em certas aplicações alimentícias, como, por exemplo, estabelecer o grau de deterioração e estabilidade, verificar se propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações.

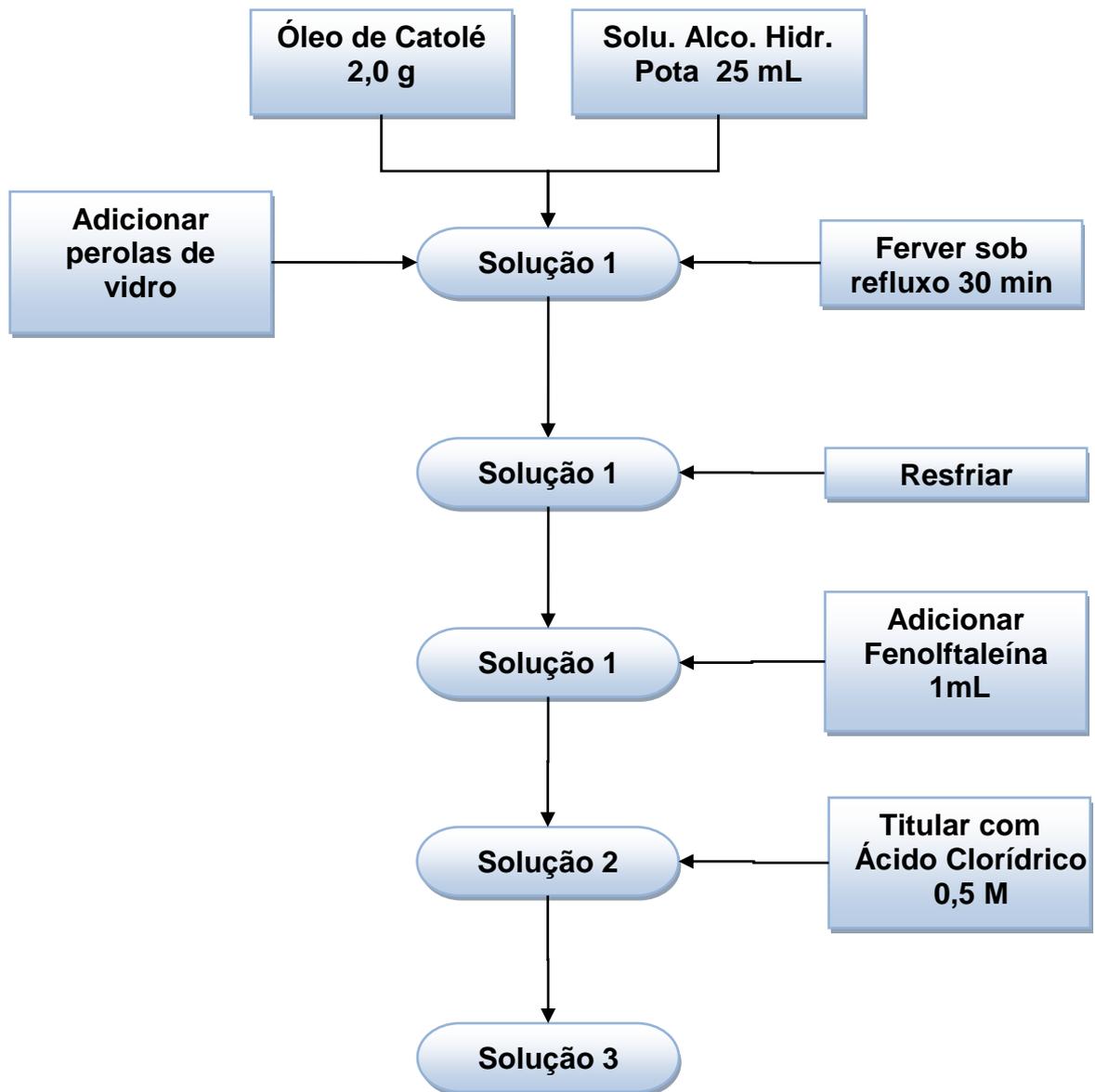
Segundo Araújo (2009) Índice de saponificação (IS) é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo e, ou, gordura. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1,0 g de amostra

4.4.3.1 Metodologia: foram utilizados os reagentes

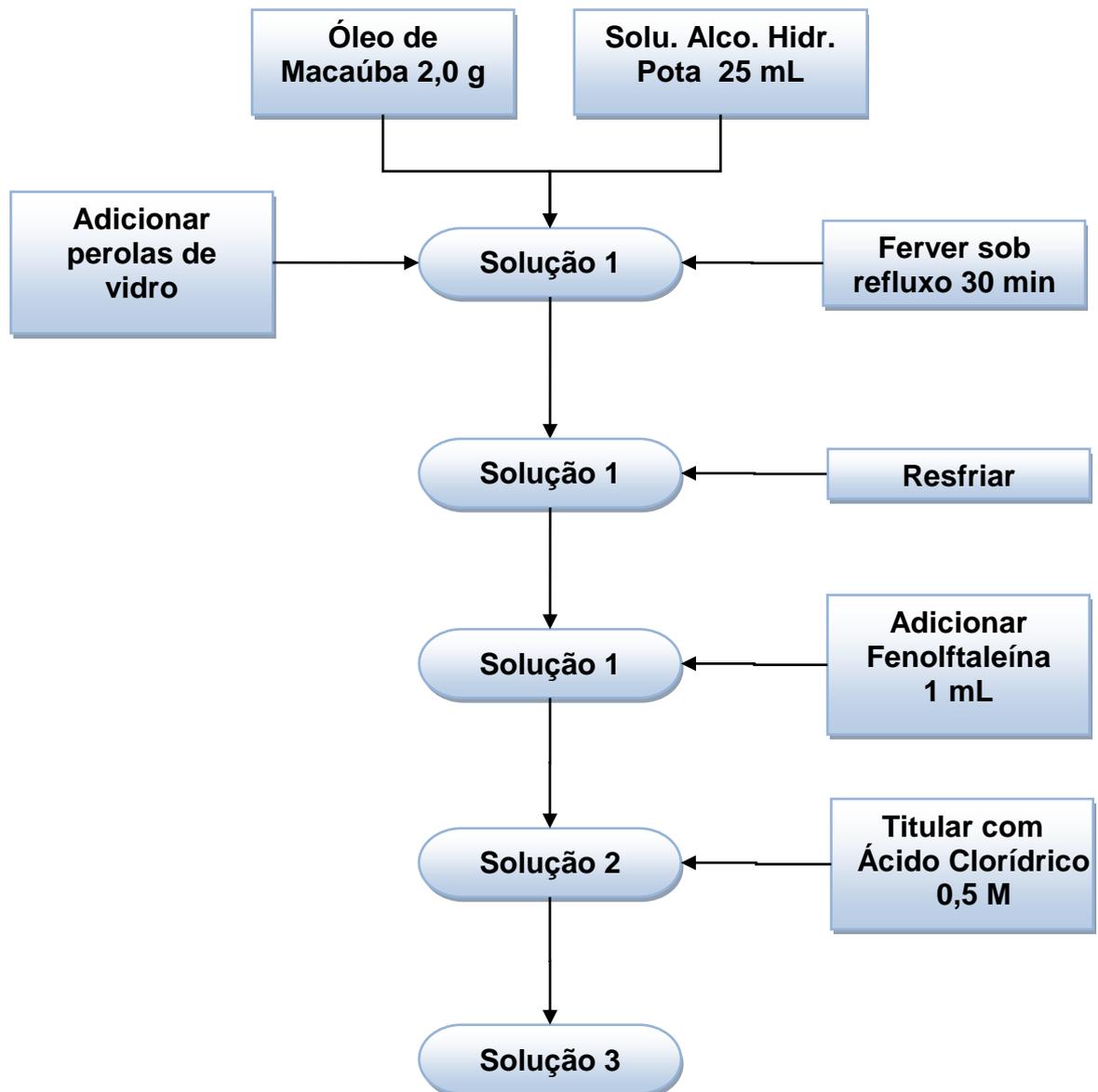
- Solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 M
- Ácido clorídrico 0,5 M
- Solução alcoólica de fenolftaleína de 1%

Em um balão de 250 mL pesou-se de 1,5 a 2 g de gordura neutra. Adicionar 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio e ferver sob-refluxo por 30 minutos (adicionar pérolas de vidro ou equivalente). Resfriar, adicionar 1 mL de indicador e titular com ácido clorídrico 0,5 M. Um controle ou teste em branco deve ser realizado. Pode-se executá-lo titulando, contra ácido clorídrico 0,5 M, 25 mL de hidróxido de potássio em solução alcoólica.

Esquema 5: Fluxograma para obtenção do Índice de Saponificação do Óleo de Catolé.



Esquema 6: Fluxograma para obtenção do Índice de Saponificação do Óleo de Macaúba.



4.5 Síntese de Biodiesel a partir do óleo de catolé por via homogenia e heterogenia.

O Biodiesel foi sintetizado com o óleo de Catolé, o óleo foi empregado nas sínteses de biodiesel por via homogenia e heterogenia. E feito em triplicatas para melhor garantir os resultados obtidos.

4.5.1 Síntese de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Catolé por via Homogenia.

Inicialmente aqueceu 20mL de óleo em um balão de fundo redondo de 250mL a temperatura constante de 60°C em banho-maria com glicerina em béquer de 1 L em uma chapa aquecedora com agitação magnética, assim como mostra a figura 10, depois pesou 0,0608 g em béqueres de 50 mL de KOH catalisado em uma balança analítica assim como mostra a figura 11, em seguida adicionou 3,6 mL de metanol dentro da capela e foi submetido a agitação constante em um agitador magnético até completa dissolução do KOH em sistema fechado com papel alumínio.



Figura 10: Aquecimento do Óleo



Figura 11: Pesagem do KOH

Depois a solução de metóxido de potássio foi adicionada ao óleo dentro do balão de fundo redondo é mantida sobre agitação e temperatura constante de 60°C medido com um termômetro durante 30 min assim como mostra a figura 12, depois foi transferido a mistura reacional para um funil de separação, e esperado a definição das duas fases, fase superior biodiesel fase inferior glicerina + excesso de

metanol + hidróxido de potássio + sabões + traços de ésteres etílicos e glicerídeos parciais assim como mostra a figura 13.



Figura 12: Mistura Racional



Figura 13: Biodiesel + glicerina

Esta síntese foi feita dentro do laboratório do IF Sertão *Campus* Ouricuri-PE.

4.5.2 Síntese de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Catolé por via Heterogenia

Inicialmente foi centrifugado a proximamente 35 g de óleo de catolé durante 5 min a 3500 rpm assim como pode ser visto na figura 14, depois foi transferido para um balão de 250 mL, depois foi pesado 0,3035 g de SrO em uma balança analítica dentro de um béquer assim como pode ser visto na figura 15.



Figura 14: centrifugação a 3500 rpm



Figura 15: Óxido de estanho
Produzido no laboratório

Em seguida foi pipetado 7,6 mL de álcool metílico e adicionado dentro do béquer, em seguida colocou uma barra magnética, depois foi tampado com um plástico filme e colocado em agitação durante 30 min. Em seguida foi transferido para o balão com o óleo de catolé, depois foi aquecido a 60°C em banho-maria com areia e agitação constante sobre sistema de condensação durante 1H.



Figura 16 aquecimento do álcool etílico



Figura 17 colocando o biodiesel em sistema de refluxo em banho-maria

Depois o biodiesel foi colocado em um tubo falcon de 50mL e levado para ser centrifugado a 3500rpm durante 5min, Depois foi separado o biodiesel do precipitado e armazenado o biodiesel em um frasco de vidro para ser submetido ao teste de CG.



Figura 18: centrifugação a 3500 rpm



Figura 11: armazenamento do biodiesel

Esta síntese foi feita dentro do laboratório de biodiesel da UFPI em Teresina-PI.

4.6 Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir de lipídios, para ser submetido ao teste de CG.

Essa preparação rápida dos ésteres para análise por cromatografia gasosa aplica condições rigorosas durante a saponificação e a conversão de sabonetes em ésteres de metil, e a precipitação de sulfatos alcalinos durante a reação têm sido evitadas, com um grau de esterificação de aproximadamente de 99,5%.

4.6.1 Metodologia: para executar dessa pratica foi utilizado os seguintes materiais e reagentes:

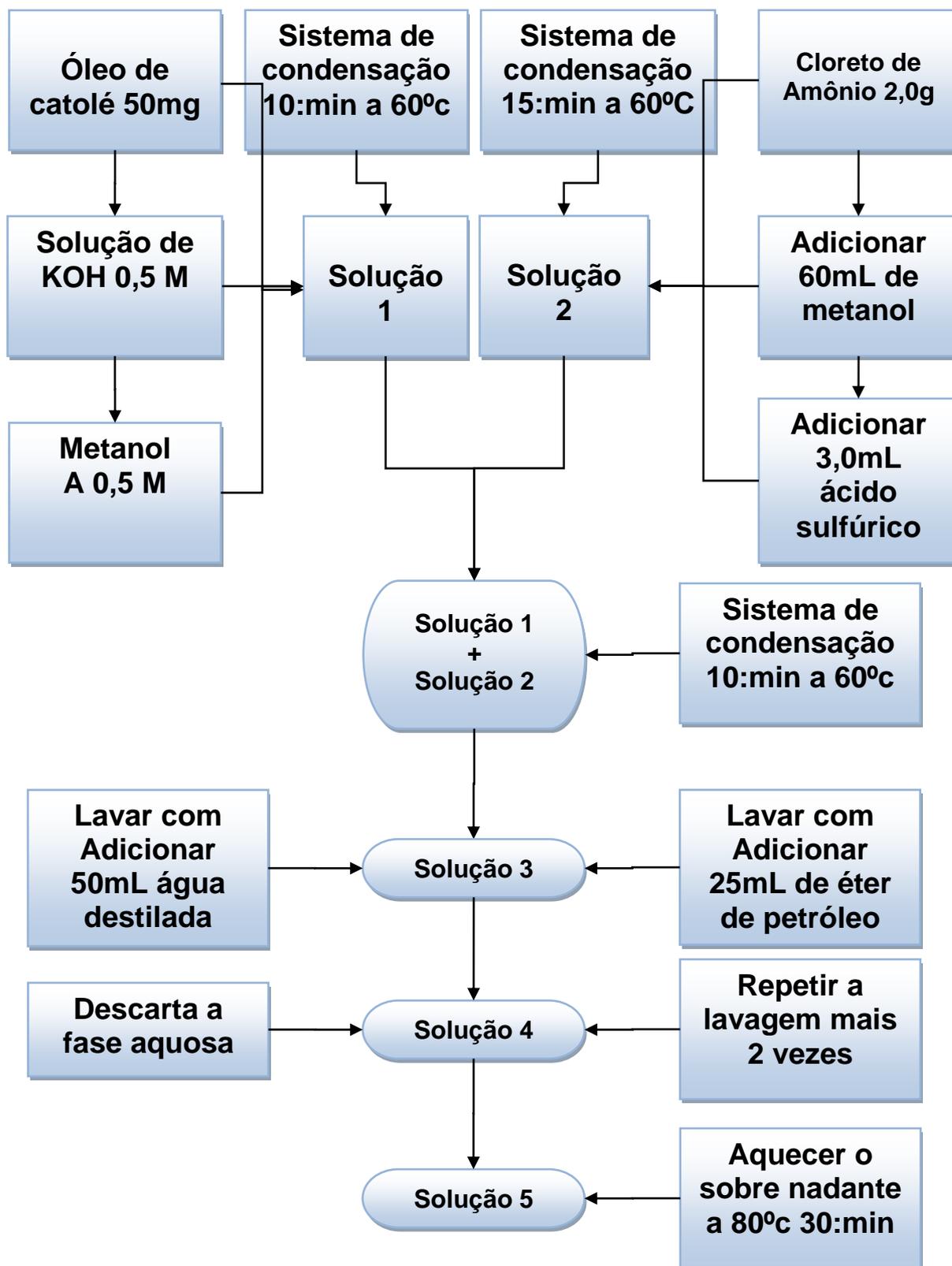
- Balão de fundo redondo
- Condensador
- Funil de separação
- Chapa aquecedora com agitação magnética
- Óleo de catolé
- solução de KOH mais metanol a 0,5 M
- Metanol
- Cloreto de amônio
- Ácido sulfúrico
- Éter de petróleo
- Água destilada

Solução 1 pesou-se 50,0 mg de óleo em um balão de fundo redondo de 250 mL, depois adicionou-se 5 mL da solução de KOH mais metanol a 0,5 M e colocar no aparelho de condensação durante 10 minutos sobre aquecimento de 60°C constate.

Solução 2 Reagente de esterificação pesou-se 2,0 g de cloreto de amônio adicionou-se 60,0 mL de metanol mais 3,0 mL de ácido sulfúrico e colocou-se no aparelho de condensação durante 15 minutos sobre aquecimento de 60°C constate.

Adicionou-se a solução 2ª dentro da solução 1ª e colocou-se no aparelho de condensação durante 10 minutos sobre aquecimento de 60°C constate, depois transferiu-se para um funil de separação e lavou-se com 25,0 mL de éter de petróleo mais 50,0 mL de água destilada e descarta a fase aquosa e lavar novamente mais duas vezes, ao final aquecer o sobre nadante a 80°C durante 30 minutos.

Esquema 8: Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir de lipídios, para ser submetido ao testes de CG.



5.0 - Resultados e Discussões

5.1 Resultado das extrações do óleo de Catolé e Macaúba.

As Tabelas abaixo descrevem a quantidade de óleos extraídos das sementes de Catolé e Macaúba em extrator Soxhlet tendo acetona como solvente a uma temperatura de 60°C

Tabela 1: Extração do Óleo de Catolé.

Extração do Óleo de Catolé		
Amostragem	Massa da Semente (g)	Quantidade do Óleo (mL)
1	10,0206	8,5
2	10,0075	9
3	10,0100	8
4	10,0200	10,5
5	10,0000	9,5
Media		9,1

Tabela 2: Extração do Óleo de Macaúba.

Extração do Óleo de Macaúba		
Amostragem	Massa da Semente (g)	Quantidade do Óleo (mL)
1	10,0034	4
2	10,0027	4
3	10,0045	4,5
4	10,0045	4,5
5	10,0025	4
Media		4,2

Cálculo para achar a media aritmética da quantidade de óleo extraído a parti da equação 1.

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n} \quad (1)$$

As tabelas acima nos revela que a media da quantidade de óleo extraído de Catolé foi de 9,1 o dobro extraído em relação ao óleo de macaúba que foi de 4,2 através da média aritmética.

5.2 Índice de Acidez, Iodo e Saponificação

5.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez alto tem uma consequência bastante negativa, aumentando a formação do índice de acidez, conseguintemente aumenta a formação de ácidos graxos livres, portanto isso prejudica a reação via catalise básica exigindo maiores quantidades de catalisador, a elevada acidez livre no combustível tem ação negativa sobre os componentes metálicos do motor aumentando a taxa de corrosão dos mesmos. Conforme a ANVISA (1999) temperaturas excessivamente altas (acima de 180 °C) degradam o óleo rapidamente.

O índice de acidez revela o estado de conservação dos óleos, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (1999) o índice de acidez dos óleos em gramas de ácido oléico/100 g de óleo é de, no máximo, 0,3, pode ser expresso também em ml de solução normal por cento de v/p ou g de ácido oléico por cento p/p, o índice de acidez (I.A.) é obtido a partir da Equação 2.

Cálculo para achar a concentração de índice de acidez a parti da equação 2.

$$\text{EQ I. A} = \frac{V \times f \times c}{M} \quad (2)$$

Onde: **V** -- é o volume em (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na titulação;

f – fator de correção da solução de hidróxido de sódio (NaOH);

c – constante = 5,61;

m -- é a massa em (g) da amostra.

Os valores obtidos no índice de acidez para o biodiesel de catolé estão dentro das especificações conforme a Portaria Nº 255, de 15 de setembro de 2003 na ANP.

BRASIL. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996. O biodiesel, não pode ter índice maior que 0,80 mg KOH/g ou 3% g de ácido oléico, conforme pode ser visto abaixo na tabela, já o óleo de macaúba não está apto para a síntese de biodiesel devido ao alto índice de acidez acima do permitido por via catalise básica, seria necessário fazer um tratamento de degomagem do óleo, o que deixaria mais caro a sua produção na escala industrial. Na tabela 3: poderemos encontrar os valores do índice de acidez.

Tabela 3: Índice de Acidez do óleo de Catolé e Macaúba

Amostragem	Índice de Acidez (mg KOH/g)			
	Catolé		Macaúba	
	Índ. Acidez	Acid. Oleico	Índ. Acidez	Acid. Oleico
1	0,63	0,31	3,41	1,71
2	0,66	0,33	3,39	1,70
3	0,63	0,28	3,37	1,69

5.2.2 Índice de Iodo

Para cada óleo existe um grau idêntico ao do valor de índice de iodo, dependendo do procedimento utilizado na sua determinação. Os valores descritos na literatura para o índice de iodo são em geral apresentados como uma faixa de valor, ao invés de um número fixo, porque o grau de insaturação pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo (MAIA, 2006).

Cálculo para achar a concentração de índice de iodo a partir da equação 3.

$$EQ: I.I = \frac{12,69 \times (V_b - V_t) \times C_t}{M_a} \quad (3)$$

Onde:

12,69= fator proveniente dos valores de k (2 elétrons transferidos) e MI_2 (253,81g/mol);

V_t= volume de tiosulfato de sódio necessário para titular a amostra (mL);

V_b= volume de tiosulfato de sódio necessário para titular o “branco” (mL);

C_t = concentração de tiosulfato de sódio (N);

M_a = massa da amostra do óleo (g).

De acordo com Bueno (2007), a composição do biodiesel está diretamente ligada à composição do óleo usado como matéria-prima. A Norma Europeia EN 14214 estabelece que o Índice de Iodo para o biodiesel deve ser menor do que 120 cg de I_2/g Quando é utilizado o iodo como reagente halogenado, o numero de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de lipídios é chamado de número, índice ou valor de iodo. Este valor é usado como uma estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras, os valores obtidos nos resultados do índice de iodo dos óleos de catolé estão dentro da norma para a produção de biodiesel, já o de macaúba estão todos fora da norma como pode ser visto na tabela 4.

Tabela 4: Índice de Iodo do Óleo de Catolé e Macaúba

Amostragem	Índice de Iodo (mg $I_2/100g$)	
	Católé	Macaúba
	Índice de Iodo	Índice de Iodo
1	12,43	20,18
2	11,63	20,81
3	10,52	21,28

5.2.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular, os glicerídeos neutros variam com a natureza dos ácidos graxos constituintes, por isso o índice de saponificação não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes, ou seja, quanto menor o peso molecular maior será o índice de saponificação (MORETTO e FETT, 1998).

O índice de saponificação (IS) é a quantidade de base necessária para saponificar definida quantidade de óleo ou gordura. É expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1,0 g de amostra (ARAÚJO, 2009).

Cálculo para achar a concentração do índice de saponificação a parti da equação 4.

$$\text{EQ: I. S} = \frac{28,0 \times f (V_b - V_a)}{P} \quad (4)$$

Onde:

28,0 = equivalente grama de KOH;

f = fator da solução de HCL 0,5 mol/L⁻¹;

V_b = volume gasto no branco;

V_a = volume gasto na titulação;

P = massa em miligramas da amostra.

Segundo a legislação brasileira (ANVISA, 1999), o Índice de Saponificação para óleos vegetais deve estar entre 189 e 195 mg KOH/g, portanto os valores encontrado para o óleo de catolé e macaúba estão abaixo do permitido, como pode ser visto na tabela 5.

Tabela 5: Índice de Saponificação do Óleo de Catolé e Macaúba

Índice de Saponificação (mg KOH/g)		
Amostragem	Católé	Macaúba
	Índice de Saponificação	Índice de Saponificação
1	138,6	137,9
2	138,6	137,9
3	139,3	134,4

5.3 Composição e Comparação dos Ácidos Graxos Encontrados nos Óleos de Catolé e Macaúba Submetidos na análise de Cromatografia Gasosa de Coluna (CG).

Como mostrado anteriormente nos valores mostrados no índice de acidez, o óleo de macaúba não foi usado para produção de biodiesel, restando apenas a comparação do óleo de catolé.

Através da cromatografia gasosa de coluna, (CG) obtiveram-se os cromatogramas de modo que caracterizaram-se as composições (%) em ácidos graxos dos dois tipos de óleos, conforme Tabela 6:

Tabela 6: Composição em ácidos graxos (CG) das amostras de óleo da amêndoa da polpa dos frutos de catolé e macaúba (%)

Ácido graxo	Composição (%)	
	Católé	Macaúba
Ácido Caprílico	5,07	-
Ácido Cáprico	5,57	1,25
Ácido Láurico	46,88	59,00
Ácido Mirístico	16,52	21,01
Ácido Palmítico	7,21	2,96
Ácido Esteárico	3,24	0,48
Ácido Oleico	12,81	13,74
Ácido Linoleico	2,65	1,54

Em comparação com as composições dos ácidos graxos entre o catolé e a macaúba os dois tipos de óleos determinados por cromatografia gasosa de coluna,

apresentaram baixo teor de ácido linolêico. Ainda verificou-se que o mesmo é rico em ácido láurico apresentando um valor econômico no mercado dos óleos insaturados para as indústrias de cosmético e farmacêutico.

Ambos os óleos apresentaram ácido oléico, com grande utilização na indústria de cosméticos. É um ácido essencial (Omega 9) participando do metabolismo na síntese de hormônios em tecidos animais. Amaral et al (2011) extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de macaúba [*acrocomia aculeata* (jacq) lodd. ex mart] coletada na região de Botucatu,

5.4 Rendimento para as Reações de Transesterificação do Óleo de Catolé.

De acordo com os resultados, a catalise homogênea KOH, foi a que apresentou maior rendimento cerca de (70%), seguido pela catalise heterogênea SrO: (56%). A catalise homogênea apresentou o maior rendimento, entretanto é um processo que produz resíduos químicos.

O óleo utilizado como fonte para a produção de biodiesel apresentam ácidos graxos livres em sua composição, esses ácidos são neutralizados pelo catalisador básico formando sabões, que atrapalham a separação de fases do biodiesel e da glicerina, consomem o catalisador diminuindo assim a sua eficiência e podem contaminar o biocombustível.

Outro ponto em desfavor é a higroscopicidade dos hidróxidos alcalinos, que acaba levando água ao meio reacional e, conseqüentemente, ocasiona a saponificação do triglicerídeo (CORDEIRO, 2011).

6.0 – Conclusão

A quantidade de óleo extraído das sementes de Catolé foi sem dúvida maior que a de Macaúba através do extrator Soxhlet com acetona a uma temperatura de 60°C, e diante de tal fato a produção de biodiesel será mais viável tendo o catolé como matéria prima devido ao seu rendimento comparado com o óleo de macaúba que precisa passar pelo processo de degomagem.

Os valores obtidos no índice de acidez conforme visto na tabela acima, estão aptos para a produção de biodiesel por catalise básica, bem como os valores descritos no índice de iodo, são em geral apresentados como uma faixa de valores obtidos nos resultados do índice para o óleo de catolé que esta dentro da norma para a produção de biodiesel, bem como o Índice de Saponificação que nos revelou que os valores encontrados para o óleo de catolé e macaúba estão abaixo do permitido.

Estudo das variáveis na produção de biodiesel mostrou que o óleo de macaúba necessitaria de uma degomagem antes da síntese e que para o catolé a catalise básica mostra ser mais interessante devido ao seu rendimento de (70%) com KOH em meio homogêneo quando comparado com a catalise heterogenia usando SrO. Mesmo ficando abaixo do estipulado pela ANP o óleo de catolé mostra ser como uma interessante alternativa regional para a produção de biodiesel.

Referências Bibliográficas

Agência Nacional de Petróleo (ANP) - Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acessado em 4 de agosto de 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – **ANVISA**. Resolução RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999. D.O.U. – Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999.

ALMEIDA, S. P. **Cerrado**: aproveitamento alimentar. Planaltina: Embrapa, 1998. 188p.

ALVES, M. O.; COELHO, J. A. Extrativismo da carnaúba: relações de produção, tecnologia e mercados. Série Documentos do ETENE - Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste. n.20. Fortaleza-CE. Banco do Nordeste. 2008, 213p.

AMARAL, extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amendoas de frutos de macaúba [*acrocomia aculeata* (jacq) lodd. ex mart] coletada na região de botucatu, sp Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/137262/ISSN1808-8759-2011-26-01-12-20.pdf?sequence=1>> assenso em: 17 Nov. 2016.

ARAÚJO, JULIO M.A.; Química de Alimentos: teoria e pratica. 4ª ed. UFV.Viçosa, 2009. p. 111.

AZCAN, N.; DANISMAN, A.; Alkali catalyzed transterification of cottonseed oil by microwave irradiation, **Fuel**, v. 86, p. 2639-2644, 2007.

BARROS Talita Delgrossi ; JARDINE José Gilberto: Matérias-primas e produtos. P.1,2016. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>> assenso em: 13 set. 2016.

BHERING, L. Macaúba: Matéria - prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21272&secao=Artigos%20Especiais>>. Acesso em 06 agosto 2015.

BIODIESELBR, Biodiesel no Brasil. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em 10 de setembro de 2015.

BIODIESELBR, Biodiesel no Mundo. Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em 10 de setembro de 2015.

BIODIESELBR, História e Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em 10 de setembro de 2015.

BONDAR, G. Palmeiras do Brasil. Disponível em: <http://www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil>. Acesso em Julho de 2015.

BUENO, Luciano de Souza Ribeiro. Estudo da Influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel. 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

Brandão, K. S. R. et al. Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Transesterifica%25E7%25E3o+1_000g76oadw902wx5ok0wtedt36958h0l.pdf> . Acesso em: 15 set. 2016.

BRENNAN, J. G.; BUTTERS, J. R.; COWELL, N. D.; LILLEY, A. E. V. Food engineering operations. Linton Road, England: Elsevier Applied Science, 1990.

Cerratinga. Produtos sustentáveis e consumo consciente. Disponível em: <<http://www.cerratinga.org.br/carnauba/>> . Acesso em: 14 set. 2016.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). Química Nova, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

DEUS, T. N. Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis* Camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (o/a). 2008. Dissertação de Mestrado Multidisciplinar. Universidade Católica de Goiás.

DINIZ, J. A.; SÁ, L. F. **A Cultura da Guariroba**. Goiânia: Emater-GO, 1995. 16p. Boletim Técnico 03.

DRUMOND, Marcos Antônio. Licuri *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. Documentos 199. Petrolina, EMBRAPA Semiárido, 2007. Disponível em:

<<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/152644/1/SDC199.pdf>> . Acesso em: 10 agosto. 2015.

Ensinar J. M. Gonzales J. F., Rodríguez-Reinares A.: Biodiesel from Used frying Oil. Variables Affecting the Yields and characteristics of Production of the Biodiesel. Ind. Eng. Chem. Res. (2005): 44:4491-5499.

FRANCISCO, Wagner De Cerqueria E. "Eco-92"; *Brasil Escola*. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/eco-92.htm>>. Acesso em 19 de agosto de 2016.

FREITAS, Eduardo De. "Protocolo de Kyoto"; *Brasil Escola*. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/protocolo-kyoto.htm>>. Acesso em 19 de agosto de 2016.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and separations process principles. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. Field Guide to the Palms of the Americas New Jersey: Princeton University, 1995. p.166-167.

HiANE, P. A; RAMOS, M. I. L.; RAMOS, F.M.M.; PEREIRA, J.G. Composição centesimal e perfil de ácidos graxos de alguns frutos nativos do Estado de Mato Grosso do Sul. Bol. CEPPA, v. 10, n.1, p. 35-42, 1992.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. Câmara dos Deputados. Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. Brasília, 2004.

Holanda, Ariosto. Biodiesel e inclusão social / Ariosto Holanda. — Brasília : Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, 2004.

KNOTHE G. Manual de Biodiesel. São Paulo: 2006. P.

LEAL, Rodrigo Vivarelli Poggi. Avaliação Metrológica de Métodos para Determinação do Índice de Iodo em Biodiesel B100. 2008. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

LORENZI, H. Árvores Brasileiras: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil. Nova Odessa: Ed. Platarum, 1992. 287 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Mudanças Climáticas e Suas Implicações para o Nordeste Workshop Sobre Cenários Climáticos do Semiárido e Implicações para o Desenvolvimento do Nordeste Fortaleza-ce, 2004.

MAIA, E.L. Material Didático Teórico – Tecnologia do Pescado I, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varela, 1998.

MOURA, Bruna dos Santos, 1985- Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: avaliação técnica e econômica / Bruna dos Santos Moura – 2010.

NOBLICK, L. R.; *Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas*. Simpósio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional. EMBRAPA, Brasília, 1986.

OLIVEIRA, L. S.; FRANÇA, A. S.; CAMARGOS, R. R. S.; BARROS JÚNIOR, M. C. Avaliação Preliminar da Viabilidade de Produção de Biodiesel a Partir de Grãos Defeituosos de Café, **Revista Brasileira de Armazenamento**, n.º. 7, p. 74-77, 2003. *Apud* SILVA FILHO, A. A., Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

PAIVA, E. J. M. Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons. Tese de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de engenharia química. 5a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.

PIGHINELLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

PINTO, J. F. et al. Seleção de Descritores Vegetativos para Caracterização de Acessos de Guariroba (*Syagrus oleracea* (Mart.) Becc.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, n.3, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-29452010000300024&script=sci_arttext>. Acesso em 05 de setembro de 2015.

PROTOCOLO DE KIOTO. Disponível em: <<http://protocolodekyoto6m1.blogspot.com.br/p/prtc-kyt.html>>. Acesso em: 14 set. 2016.

QUEIROGA, V. P.; RAMOS, G. A.; ASSUNÇÃO, M. V.; ALMEIDA, F. A. C. Carnaubeira: Tecnologias de Plantio e Aproveitamento Industrial. 1ª Edição; Editora Universidade de Campina Grande; 2013.

QUEIROGA, R. C. R. E. et al. *Produção e composição química do leite de cabras mestiças Moxotó sob suplementação com óleo de licuri ou de mamona*. Revista Brasileira de Zootecnia, v. 39, n.1, 2010.

RITTNER, H. Óleo de mamona e derivados. São Paulo: H. Rittner, 1996. 559 p.

RIBEIRO, E.P; SERAVALLI, E.A.G, Química de Alimentos. 2ª ed. Edgard Blücher. São Paulo, 2007

ROSA, J.; JESUS, D.; DUARTE, F.; LIMA, A.; PEREIRA, V. **Otimização e validação de estratégias analíticas para avaliação do teor do leite de coco do catolé.** Disponível

em:<<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/81/124>> Acesso em 15 de setembro de 2015.

WARTHENSEN, J.; MUEHLENKAMP, M. Food chemistry for engineers. Chap. 17. In:

SILVA, Estefânio de P, **Determinação do índice de acidez em óleo de milho para produção de biodiesel.** Disponível em:<<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1810/1069>>. Acesso em: 14 de setembro de 2016.

SILVA FILHO, A. A., Produção de biodiesel pela transesterificação alcalina homogênea do óleo de soja refinado com metanol com irradiação de microondas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.

SCHUCHARDT, U; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transterification of Vegetable Oils: a Review, **J. Bras. Chem. Soc.**, v. 9, nº. 1, p. 199-210, 1998.

TEIXEIRA, E. *Acrocomia aculeata* In: TASSARO, H. **Frutas no Brasil.** São Paulo:Empresa das Artes, 1996.

TOLMASQUIM, M. T., GUERREIRO, A., GORINI, R.; Matriz energética brasileira: uma prospectiva. Novos estudos CEBRAP, v. 79, p. 47-69, 2007.

USA. DEPARTMENT OF ENERGY. Plant/Crop-Based Renewable Resources 2020 – A Vision to Enhance U.S. Economic Security Through Renewable Plant/Crop-Based Resource Use. Department of Agriculture, Department of Commerce's National Institute of Standards and Technology, jan. 1998. 24p.

ZAMBIAZI, RUI CARLOS, et al. Acid Composition of vegetable oils and fats - B.CEPPA, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, jan./jun. 2007

Sites:

www.mme.gov.br

www.sco.if.usp.br

www.bloomingtrade.com.br

www.blogdoturismope.com.br/tags/empetur/