

Extração e preparação do óleo de Gongo (*Pachymerus nucleorum*) para obtenção de biodiesel por rota metílica

Extraction and preparation of Gongo oil (Pachymerus Nucleorum) to obtain biodiesel by methyl route

José Sebastião Cidreira Vieira¹; Wilame Silva Castro¹; Neemias da Silva Nascimento¹; Makson Rangel de Melo Rodrigues¹, Ana Lúcia de Lima², Germildo Juvenal Muchave³, Fausia Neidy Jeremias Parabudas³.

¹Instituto Federal do Maranhão, Departamento de Desenvolvimento Educacional - Zé Doca - MA

^{2,3}Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Escola de Química - Rio de Janeiro - RJ
*sebastiaocidreira@ifma.edu.br

Submetido em 07/04/2020; Versão revisada em 08/06/2020; Aceito em 08/06/2020

Resumo

Uma alternativa atraente para a produção sustentável de biodiesel reside no emprego de matérias-primas de baixo valor agregado. Este trabalho teve por objetivo extrair o óleo de Gongo (*Pachymerus nucleorum*) e adequá-lo para obtenção de biodiesel, por catálise homogênea básica. A caracterização físico-química do óleo *in natura* revelou elevado teor de ácidos graxos livres (AGL) e para reduzir estes inconvenientes, o óleo de Gongo foi esterificado por catálise homogênea ácida, conseqüentemente, ocorreu uma redução considerável no teor de AGL, que favoreceu sua utilização para obtenção de biocombustível. Os espectros de infravermelho (EAIVTF) do biodiesel indicaram a presença de ésteres metílicos e baixo teor de umidade. A cromatografia em fase gasosa (GC-FID) revelou que a composição do biodiesel consiste de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) saturados. A reação de transesterificação do óleo de Gongo quando previamente tratado forneceu evidências de que a matéria-prima pode ser adequada à produção de biodiesel.

Palavras-chave: *Pachymerus nucleorum*, biodiesel, sustentabilidade.

Abstract

An attractive alternative for the sustainable production of biodiesel resides in the use of low added value raw materials. This work aimed to extract the oil from the Gong (*Pachymerus nucleorum*) and adapt it to obtain biodiesel by basic homogeneous catalysis. The physico-chemical characterization of the oil *in natura* revealed a high content of free fatty acids (FFA) and to reduce these inconveniences, the Gong oil was esterified by homogeneous acid catalysis, consequently, there was a considerable reduction in the FFA content that favored its use. for obtaining biofuel. The infrared spectra (EAIVTF) of biodiesel indicated the presence of methyl esters and low moisture content. Gas chromatography (GC-FID) revealed that the biodiesel composition consists of saturated fatty acid methyl esters (EMAG). The esterification reaction of Gong oil when previously treated provided evidence that the raw material may be suitable for the production of biodiesel.

Keywords: *Pachymerus nucleorum*, biodiesel, sustainability.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível de queima limpa originário de fontes renováveis de energia, que consiste em uma mistura de ésteres mono-alquílicos de óleos vegetais e/ ou gorduras animais. Possui propriedades como isenção de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas de hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, tem caráter atóxico e biodegradável, que se sobrepõem em relação às propriedades dos derivados do petróleo (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007; SUAREZ et al., 2007; ALEGRIA, ARRIBA e CUELLAR, 2014).

O método de produção de biodiesel mais utilizado na atualidade é a reação de transesterificação por catálise homogênea básica, em que as moléculas de origem vegetal ou animal reagem quimicamente com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador alcalino, para gerar ésteres metílicos ou etílicos conforme o álcool empregado seja metanol (MeOH) ou etanol (EtOH) e o subproduto glicerina (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007; SUAREZ et al., 2007; ALEGRIA, ARRIBA e CUELLAR, 2014).

O alto custo, a instabilidade de matérias-primas de cunho alimentar e as questões ambientais são fatores que entram a produção sustentável de biodiesel e sua capacidade de competir acirradamente com o diesel de petróleo. Sendo assim, para melhorar as perspectivas econômicas do biodiesel, novas alternativas para a obtenção deste insumo energético são testadas constantemente. Isso significa que diferentes rotas e escalas de produção, diferentes matérias-primas e insumos devem ser estudados, com a finalidade de avaliar a qualidade do biodiesel produzido (MELERO et al., 2010; SOUZA et al., 2012).

Uma alternativa atraente para tornar o biodiesel economicamente competitivo em face dos altos custos de produção e de matérias-primas é a utilização de óleos vegetais e gorduras animais de baixo valor

agregado, que são menos onerosos que os óleos refinados com elevada qualidade. Entretanto, matérias-primas de baixa qualidade, em geral, apresentam em sua constituição química, elevado teor de ácidos graxos livres (AGL) e de umidade (% H₂O), que são considerados contaminantes para a reação de transesterificação tradicional (ALVES, MARIANO e VIEIRA, 2012; ZUO, D. et al., 2013).

Dentre as várias espécies com potencial para o processamento produtivo de biodiesel, na mesorregião do *Alto Turi maranhense*, especificamente no município de Zé Doca, destacam-se o *Pachymerus nucleorum*, que quando submetido ao aquecimento, decompõe-se, originando um óleo similar ao extraído das sementes de plantas oleaginosas. A principal vantagem da utilização do óleo de Gongo consiste na redução de etapas de extração, pois a semente do coco não precisa passar pela etapa de esmagamento resultando na redução de gastos do processo de obtenção do biodiesel como, por exemplo, tempo e energia.

O *Pachymerus nucleorum* é popularmente denominado de Gongo, Bicho-do-Coco, Morotó, Fofó, Coró e Tapuru. Em geral, essas denominações podem referir-se às larvas, no sentido mais amplo. Trata-se da fase larval de um coleóptero da família *Bruchidae*, um besouro, que vive dentro de frutos de buriti (*Mauritia flexuosa*), tucum (*Bactriz setosa*), babaçu (*Orbignya speciosa*) e carnaúba (*Copernicia prunifera*) até a fase adulta. A fêmea adulta põe seus ovos sobre as sementes das palmeiras na infrutificação, período onde a casca está em formação e é menos dura. Os ovos eclodem cerca de 10 dias depois e as larvas penetram nos frutos. Nessa fase larval, com duração de até 90 dias, o coleóptero (besouro) tem cor branca, ocelos pretos em uma das extremidades do corpo, junto com a peça bucal e tem cerca de 2 cm de comprimento (FEEREIRA, 2010). **A Figura 1** mostra o aspecto visual do Gongo.

O *Pachymerus nucleorum* é apreciado como alimento entre vários povoados brasileiros. É uma espécie muito encontrada no Maranhão, sendo um

insumo de alta relevância de valor cultural, econômico e gastronômico para esse estado brasileiro (ANGELI; SAKAMOTO, 2013).



Figura 1: Gongo extraído do endocarpo do tucum.

A utilização de matérias-primas de baixa qualidade, tais como óleos vegetais contendo alto índice de ácidos graxos livres (AGL) tem se tornado uma solução atrativa para reduzir os custos de material e tornar o processamento do biodiesel economicamente viável (ALVES, MARIANO e VIEIRA, 2012; ZUO, D. et al., 2013).

Para sanar os inconvenientes do processo de transesterificação homogênea alcalina e adequar as matérias-primas para a obtenção de biodiesel são utilizados métodos de pré-tratamento, como a reação de esterificação de ácidos graxos livres, a reação de hidroesterificação, as reações de transesterificação enzimática e supercrítica, e a reação de esterificação de borras ácidas que têm por finalidade aumentar a viabilidade econômica e sustentável do biodiesel, uma vez que permitem a utilização de materiais, de partida, *in natura* (estado bruto) ou resíduos graxos com baixo grau de pureza, como por exemplo, o óleo do Gongo, contendo elevado teor de ácidos graxos livres e umidade (VIEIRA, 2017).

Os frutos contendo a larva do besouro em seu interior se descolam dos cachos de coco e ficam no chão, sujeitos às intempéries do solo, do clima e do tempo de residência. A decomposição dos triglicerídeos contidos na semente do fruto contaminado pelo Bicho-do-Coco é acelerada pelo aquecimento e pela luz, enquanto a deterioração organoléptica (rancidez) é acompanhada pela formação de AGL. As larvas do besouro se alimentam

da semente do coco, arrastando consigo suas propriedades intrínsecas. Daí, o óleo extraído do gongo possuir, em geral, elevado teor de AGL.

Este trabalho teve por objetivos produzir biodiesel a partir do óleo extraído do *Pachymerus nucleorum*, estudar o potencial oleoquímico do óleo extraído, realizar esterificação ácida do óleo de Gongo *in natura* e produzir biodiesel por catálise homogênea básica, a partir do óleo tratado. Diante desse potencial energético natural, ressalta-se que se trata de uma pesquisa original, relevante para a sociedade, e que se justifica por si só, pois a produção de biodiesel no Brasil, e de forma específica, no município de Zé Doca, onde esta pesquisa foi realizada, além de ser uma alternativa para autossuficiência energética, também pode gerar oportunidades de emprego e renda e contribuir para a fixação do homem no campo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta das amostras

A matéria-prima utilizada neste trabalho, o Gongo, foi coletado na mesorregião do *Alto Turi* maranhense, especificamente no município de Zé Doca. Algumas larvas do Gongo foram recolhidas no período de estiagem e compuseram a amostra 1 (AM1), enquanto outras larvas foram apanhadas no período chuvoso e formaram a amostra 2 (AM2). As larvas foram retiradas de mata nativa e transportadas para o Laboratório de Biocombustíveis do IFMA–Campus Zé Doca. Foram coletados cocos de tucum, contendo um pequeno orifício no seu endocarpo, indicativo de conter o Gongo no interior dos referidos materiais. O endocarpo dos cocos selecionados foi quebrado e os Gongos foram retirados do seu interior com auxílio das mãos.

Extração térmica do óleo do bicho-do-coco

As larvas do Gongo foram lavadas exaustivamente com água corrente, numa peneira de 1,00 mm de abertura. Em seguida, foram transferidas para um caldeirão de alumínio de capacidade 2000 mL

e aquecidas em torno de 120 °C, até que liberassem todo o óleo neles contido. Essa etapa durou em médio 2h:30min. Após o resfriamento, o óleo foi filtrado, armazenado em frascos de polietileno e disponibilizado para caracterização físico-química.

O desempenho extrativo ou rendimento gravimétrico do óleo de Gongo foi avaliado em função da massa de óleo apurada e da massa de Gongo utilizada ao longo da extração. O rendimento gravimétrico foi calculado através da **Equação 1** (Eq.1), apresentada a seguir.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{óleo}_{\text{produzido(g)}}}{\text{Gongo}_{\text{utilizado(g)}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Caracterização físico-química do óleo extraído do gongo

O óleo do Gongo foi dividido em duas amostras: AM1 e AM2, para a realização de sua caracterização físico-química e demais estudos. Por sua vez, cada amostra foi dividida em três alíquotas, as análises foram realizadas em triplicata, totalizando 42 ensaios.

O óleo extraído das larvas do *Pachymerus nucleorum in natura* e esterificado (tratado) foi caracterizado físico-quimicamente em termos de índice de acidez (I.A), ácidos graxos livres (AGL), teor de umidade (%H₂O), densidade (D) e índice de saponificação (I_s), conforme recomendam (MORETO; FET, 2002; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2004; TECNOLOGIAS BIOENERGÉTICAS, 2008).

O índice de acidez é definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio (mm KOH) suficiente para neutralizar os ácidos graxos presentes em determinada quantidade de óleo ou gordura. Esse parâmetro foi determinado pelo método titulométrico de neutralização (MORETO; FET, 2002).

Em um ensaio típico, foram pesados aproximadamente 2,0 g da amostra, em um erlenmyer de 250 mL e adicionados 25 mL de álcool neutralizado (etanol (Vetec, 99,5%) + éter etílico (Vetec, 99,5%) na proporção 1:2) e 3 a 5 gotas do indicador fenolftaleína. Essa mistura foi titulada com

solução de NaOH (Vetec, 99,0%) a 0,1 Mol. L⁻¹ até o ponto de viragem de incolor para róseo. O índice de acidez expresso em mg KOH.g⁻¹ de amostra foi calculado através da **Equação 2** (Eq.2) disposta a seguir.

$$IA = \frac{V_{\text{gasto}} \cdot [\text{NaOH}] \cdot f_c \cdot 56,1}{P_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde, V_{gasto} é o volume gasto de NaOH na titulação; [NaOH] é a concentração molar de NaOH; f_c é o fator de correção da solução de NaOH; 56,1 equivalente grama do KOH e P_{amostra} é o peso da amostra.

O teor de ácidos graxos livres (AGL) contidos nas amostras foi determinado de modo análogo ao do índice de acidez. A porcentagem de ácidos graxos livres, em termos de ácido oleico (A.O), foi calculada de acordo com a **Equação 3** (Eq.3), que é descrita abaixo.

$$AGL = \frac{V_{\text{gasto}} \cdot [\text{NaOH}] \cdot f_c \cdot 28,2}{P_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde, 28,2 corresponde ao equivalente grama do ácido oleico.

A determinação do teor de umidade (% H₂O) consistiu na diferença entre a massa da amostra considerada úmida (A_{úmida}) e a massa da amostra seca (A_{seca}). Inicialmente, pesou-se aproximadamente 1 g da amostra úmida (A_{úmida}) em uma capsula de porcelana previamente limpa e seca e levou-se à estufa de secagem (marca Cienlab, modelo CE 205/150, capacidade 150 L), durante 3 horas a 110 °C ± 5°C. Em seguida, a amostra foi resfriada em um dessecador, até atingir cerca de 25 °C e foi posteriormente, pesada para se determinar o seu peso seco (A_{seca}). O percentual de água contido nas amostras foi calculado pela **Equação 4** (Eq. 4) mostrada a seguir.

$$\%H_2O = \frac{\text{Peso}(A_{\text{úmida}} - A_{\text{seca}})}{\text{Peso}(A_{\text{úmida}})} \times 100 \quad \text{Eq. (4)}$$

O índice de saponificação (I_s) é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos,

resultantes da hidrólise de um grama da amostra (MORETO; FET, 2002).

O índice de saponificação foi determinado pelo método de Koesttstafer. Uma mistura contendo cerca de 2,0 g da amostra e 25 mL de solução alcoólica de KOH (Vetec, 85%) a 4% foi adicionada em um balão de fundo chato, com um refrigerante de refluxo. A mistura foi aquecida em uma chapa térmica, com agitação magnética (marca Cienlab, modelo CE 1540/A-15, velocidade 1600 rpm) durante 30 minutos, em temperatura branda, seguido de titulação com solução de HCl (Sigma-Aldrich, 37%) a 0,5 Mol.L⁻¹. Analogamente, foi realizada uma amostra em branco. O índice de saponificação foi calculado pela seguinte **Equação 5** (Eq.5), que é descrita abaixo.

$$I_s = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times f_c \times 28}{\text{Peso}_{\text{amostra}}} = \text{mgKOH/g}_{\text{amostra}} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, V_{amostra} é o volume de HCl gasto na titulação da amostra tratada; V_{branco} é o volume de HCl gasto na titulação da amostra em branco; f_c é o fator de correção e $\text{Peso}_{\text{amostra}}$ é o peso da amostra utilizada durante a análise.

Densidade é a massa por unidade de volume a uma temperatura especificada. A determinação de parâmetro foi realizada pelo método de picnometria. Numa análise típica, um picnômetro de capacidade 5 mL foi pesado seco (m_1). Em seguida, adicionou-se o óleo vegetal, até atingir sua capacidade máxima. O sistema foi pesado (m_2) novamente e, por diferença de massa ($m_2 - m_1$), calculou-se a massa do óleo. Sua densidade (D) foi calculada através da **Equação 6** (Eq.6) mostrada a seguir.

$$D = \frac{\text{massa}_{\text{óleo}}}{\text{Volume}_{\text{picnômetro}}} \quad \text{Eq. (6)}$$

Esterificação homogênea ácida a partir do óleo de gongo

As reações de esterificação ácidas homogêneas foram realizadas num balão de fundo redondo, de capacidade 500 mL, acoplado em sistema de refluxo, que foi aquecido em uma chapa térmica

(marca Cienlab, modelo CE 1540/A-15, velocidade 1600 rpm, capacidade 15 L).

Num experimento típico, 0,018 mol do óleo de Gongo foi adicionado a 0,142 mol de metanol (Vetec, 99,0%) e 0,4% de catalisador H₂SO₄ (concentrado, Alphatec, 99%) em relação à massa base do óleo, com razão molar de 1:8 (um para oito) entre o óleo e o metanol. O sistema reacional foi aquecido na chapa térmica a 90 °C com um tempo reacional de 240 minutos. O produto foi recuperado através de uma centrífuga (marca Centrilab, Modelo 80-2b, com rotor angular de 4000 rpm), com velocidade de 2500 rpm, durante 15 minutos. A parte oleosa foi submetida a aquecimento a 100°C, para eliminar resíduos de água e metanol e destinada posteriormente, à caracterização físico-química, para medir a eficiência do processo de esterificação e também para a produção de biodiesel, por rota metílica de transesterificação alcalina convencional.

Transesterificação homogênea básica do óleo de gongo esterificado

O óleo de Gongo esterificado foi submetido ao processo de transesterificação básica tradicional, para obtenção de biodiesel. O referido processo foi realizado num balão de fundo chato, contendo três bocas e capacidade 250 mL, acoplado num sistema de refluxo.

Num experimento típico, 0,018 mol do óleo de Gongo esterificado foi adicionado a 0,144 mol de metanol (Vetec, 99,0%) e a 1% do catalisador, NaOH (Vetec, 99,0%), em relação à massa base do óleo, com razão molar de 1:8 (um para oito) entre o óleo e o metanol. O sistema foi mantido em uma chapa térmica com agitação magnética (marca Cienlab, modelo CE 1540/A-15, velocidade 1600 rpm, capacidade 15L) ao longo do processo. O tempo reacional consistiu de 120 minutos e à temperatura de 90 °C. A mistura reacional foi adicionada num funil de decantação, para separação de fases durante 6 horas. A fase inferior, glicerosa (subproduto), foi descartada e a fase superior (mistura de ésteres metílicos) foi lavada com

300 mL de água acidulada de ácido sulfúrico (H_2SO_4 a $0,01 \text{ Mol.L}^{-1}$) e, posteriormente, com água aquecida até que o produto final ficasse límpido.

Técnicas instrumentais para caracterização do biodiesel de gongo

Diferentes técnicas analíticas são utilizadas para quantificar e qualificar o biodiesel, visando ao conhecimento do perfil físico-químico desse insumo energético e também para adequá-lo às especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Neste trabalho, o biodiesel foi caracterizado em termos de Espectroscopia de Absorção, na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (EAI/FTF) e por Cromatografia em fase Gasosa, com Detector de Ionização por Chama (GC-DIC). Enquanto os espectros de IV (infravermelho) para o óleo de Gongo esterificado e para o biodiesel foram registrados na faixa de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizando-se pastilhas de KBr. Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro da marca, Perkin-Elmer, modelo spectrum 100, com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Já a análise de GC-DIC para a elucidação da composição dos ésteres metílicos constituintes do biodiesel produzido a partir do óleo de Gongo esterificado foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás 7890A, série CG da Agilent Technologies equipado com injetor on-column, com detector de ionização por chama (DIC), sendo a coluna SGE-HT5 ($25\text{mm} \times 1,32 \text{ mm} \times 0,1 \mu\text{m}$). Foi injetado $1 \mu\text{L}$ da amostra diluída em hexano, o gás de arraste utilizado foi o He (gás hélio a 99,95%), cuja vazão foi de $1,0 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, a temperatura de injeção e a do detector foi de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, o modo de injeção foi Split, a rampa de temperatura foi de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 minutos, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 minutos e $230 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Extração térmica do óleo de gongo

O óleo de Gongo extraído apresentou um aspecto físico, com média viscosidade, coloração

amarela palha, um pouco de turvação e isento de impurezas. No decurso deste trabalho foram realizadas quatro extrações térmicas do óleo de gongo, coletado a partir do coco de tucum. Obteve-se um rendimento gravimétrico de 35%. Foram utilizados 599 g de Gongo e obteve 208,17g de óleo.

A produção de biodiesel a partir do óleo extraído do Gongo é uma ideia inovadora. Na literatura, até o presente momento, não se encontrou trabalho sobre a sua utilização para a produção de biocombustível. Comparando-se o rendimento gravimétrico de algumas plantas oleaginosas, tais como: grãos de milho, com 4%, caroço de algodão, com 15%, linhaça, com 34%, e grãos de soja, com 18%, observou-se que o rendimento da extração térmica do óleo de Gongo apresentou maiores resultados (MORETTO; FETT, 2002).

Perfil físico-químico do óleo de gongo

A Tabela 1 mostra o perfil físico-químico revelado para o óleo extraído do Gongo, na sua forma bruta ou *in natura*.

Tabela 1 – Caracterização físico-química do óleo de gongo *in natura*

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade				
	H ₂ O (%)	IA (mg KOH.g ⁻¹)	AGL (%A.O)	I ₂ (mg KOH.g ⁻¹)	D (Kg.m ⁻³)
AM1	$0,17 \pm 0,05$	$3,26 \pm 0,41$	$1,63 \pm 0,20$	$103 \pm 2,16$	$908 \pm 0,00$
AM2	$0,19 \pm 0,09$	$3,41 \pm 0,02$	$1,74 \pm 0,50$	$204 \pm 1,91$	$898 \pm 0,00$

O índice de acidez e o teor de umidade são os principais parâmetros que afetam a produção sustentável de biodiesel, pela rota de transesterificação homogênea alcalina. Um teor de AGL > 0,5% e teor de H₂O > 0,25% limitam a produção de biodiesel por catálise homogênea básica (VIEIRA, 2017).

De acordo Encinar, Sanchez e Garcia (2011) e Drelinkiewicz et al. (2014), a reação de transesterificação tradicional é conduzida por um catalisador básico (NaOH ou KOH) que resulta em excelentes rendimentos de biodiesel (>98%) em curto intervalo de tempo ($\approx 1\text{h}$) e baixa concentração de catalisador (<1,5%), em relação à massa base de óleo,

favorecendo integralmente o setor industrial em relação ao custo e ao benefício, com garantia de um produto de qualidade, acessível ao mercado consumidor. Sua principal desvantagem é o catalisador alcalino, que exige a utilização de matérias-primas com elevada pureza, isto é, com baixo índice de acidez ($\leq 0,5\%$) e isenção ou baixa umidade ($\leq 0,25\%$). Entretanto, sua produção, a partir de matérias-primas refinadas encarece o processamento desse combustível, em torno de 85%. O custo final da produção do biodiesel pode ser reduzido consideravelmente, com a inclusão de matérias-primas de baixa qualidade, como, por exemplo, o óleo extraído do Gongo, o grande desafio é implementação de tecnologias capazes de viabilizar o processo produtivo desse insumo energético. Por essa razão, matérias-primas com elevados teores de AGL podem ser esterificadas previamente para, em seguida, serem adequadas ao processo de obtenção por transesterificação básica homogênea (VIEIRA, 2017).

O índice de acidez é um parâmetro que indica a quantidade de AGL originários da hidrólise dos glicerídeos. Um elevado teor de AGL é indicativo de que o óleo está sofrendo quebra nas cadeias dos gliceróis, liberando os seus principais constituintes. Segundo Vieira *et al.* (2017), a acidez dos óleos tende a aumentar com o prolongamento de seu armazenamento, em face de ocorrer oxidação dos ácidos graxos livres, podendo comprometer o seu aroma, a sua cor e o seu sabor, devido ao processo de rancidez dos mesmos. Nesse sentido, os altos valores de acidez encontrados na **Tabela 1** podem estar relacionados com o tempo de armazenamento das amostras (seis meses) e também com a maneira rudimentar pela qual óleo foi extraído. Além disso, essas impurezas reagem com o catalisador alcalino, levando à formação de sabões, inativação do catalisador e dificuldade para separar a glicerina (subproduto) do biodiesel (produto) ao final do processo.

Neste trabalho foram obtidos IA:3,26 mg KOH.g⁻¹

¹ ($\pm 0,41$) e AGL:1,63% ($\pm 0,20$) para AM1 e IA:3.41 ($\pm 0,02$) e AGL: 1,74 ($\pm 0,50$) para AM2. Barbosa *et al.* (2009) obtiveram os seguintes resultados para o óleo de tucum extraído por prensagem mecânica IA: 37,5 mg KOH.g⁻¹ ($\pm 0,40$) e AGL:18,86% ($\pm 0,26$). Nota-se, ao comparar os resultados, que em ambos os casos, o óleo extraído do Gongo ou propriamente o óleo extraído das amêndoas do tucum apresentou um elevado índice de acidez, indicando que o óleo de Gongo não estava apropriado para a produção de biodiesel, necessitando de um tratamento para adequá-lo ao processo produtivo de biocombustível.

Outro parâmetro que influencia na obtenção de biodiesel é a água. Essa substância desativa o catalisador, formando sais de ácidos graxos, dificulta a separação de fase do produto (biodiesel) e subproduto (glicerina), além de gerar efluentes que contaminam o meio ambiente. Na **Tabela 1** observa-se que o teor médio de água foi de 0,17% ($\pm 0,05$) e 0,19 ($\pm 0,09$) para AM1 e AM2 respectivamente. Valores divergentes foram encontrados por Fernandes *et al.* (2007), ao estudarem o teor de umidade para o óleo de tucumã, obtendo H₂O: 5,71% ($\pm 0,35$). Por outro lado, Costa *et al.* (2017) obtiveram um teor de umidade de 0,13% ($\pm 0,00$) para óleo extraído de tucum. No tocante ao quesito umidade, pode-se inferir que o óleo de Gongo *in natura* estava dentro da especificação para a produção de biodiesel.

O índice de saponificação (Is) é uma propriedade que exerce forte influência na qualidade de um óleo. A reação de saponificação pode indicar o grau de deterioração e a estabilidade de um óleo (MORETO; FET, 2002). O óleo de gongo revelou Is:103 mg KOH.g⁻¹ ($\pm 2,16$) para a AM1 e para AM2, Is:204 mg KOH/g ($\pm 1,91$). Segundo o padrão da Inglaterra, um óleo considerado de primeira qualidade deve ter índice de saponificação na faixa de 177 a 187 mg KOH.g⁻¹ da amostra. Quanto maior o índice de saponificação, maior é sua aplicação para fins alimentícios (BARBOSA *et al.*, 2009). Na visão do padrão inglês, o Is na AM1 não apresenta o perfil de primeira qualidade. Já o Is na AM2, segundo Barbosa

et al. (2009), está ideal para o consumo humano e, coincidentemente, esse insumo é muito utilizado no setor gastronômico, entre as populações interioranas. A diferença de *Is* entre as amostras analisadas pode estar relacionada às condições climáticas regionais, uma vez que a AM1 foi coletada no período de estiagem e a AM2 foi coletada no período chuvoso. A estação chuvosa contribui, sobremaneira para a rancidez do óleo *in natura*, pois com o aumento do teor de umidade ocorre hidrólise do óleo, liberação de ácidos graxos e decomposição pela ação de microrganismos.

A densidade é um parâmetro físico-químico de alta relevância na qualidade do biodiesel. Esse parâmetro está diretamente relacionado com a composição química do óleo utilizado para a sua produção. Quanto mais fortes forem as interações intermoleculares existentes nas matérias-primas, maior será sua densidade. Tais interações aumentam com o número de carbonos da cadeia (ligações simples) e diminuem quanto maior o número de ligações insaturadas (ligações duplas), contida na composição do óleo. As análises da composição química do óleo de Gongo realizadas através de Cromatografia em fase Gasosa, com Detector de Ionização por Chama (CG-DIC) revelaram como ácido majoritário, o C12:0 (ácido láurico). Na **Tabela 1** o valor médio da densidade para o óleo de Gongo foi de 908 Kg.m⁻³ e 898 Kg.m⁻³ para AM1 e AM2 respectivamente. Como o C12:0 não apresenta insaturação na cadeia carbônica (ligações duplas), sua densidade é significativamente elevada. Por outro lado, Barbosa *et al.* (2009) encontraram valores de densidade semelhantes (D:889 kg.m⁻³) para o óleo extraído do tucum, pelo método físico. Quando um óleo sofre influência da temperatura ocorre a redução na sua densidade. No biodiesel, a densidade está ligada ao número de cetano, que é uma propriedade indicativa do tempo de atraso na ignição de motores de ciclo a diesel e ao poder calorífico, afetando diretamente o desempenho do motor (VIEIRA *et al.*, 2018). Os sistemas automotivos de injeção de combustível

funcionam de acordo com o volume do tanque de combustível. Alterações na densidade do combustível irão influenciar na potência promovida pelo motor, em face da adição de uma quantidade de massa diferente de combustível a ser injetada, em relação àquela que realmente o motor precisa. Também, a densidade e a viscosidade afetam a pressão de injeção, a atomização do combustível e, conseqüentemente as emissões e o desempenho do motor (DAPIEVE, 2015).

TRATAMENTO DO ÓLEO DE GONGO IN NATURA

Esterificação homogênea ácida do óleo de Gongo

As amostras de óleo de Gongo, por conter elevado teor de ácidos graxos livres (AGL) foram tratadas previamente pelo método de esterificação homogênea ácida, visando à redução do teor de acidez e torná-lo apto para a transesterificação alcalina homogênea, que é o processo a obtenção de biodiesel. Nessa etapa foi utilizado o catalisador ácido homogêneo, ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄).

A **Tabela 2** apresenta os resultados da caracterização físico-química revelada para o óleo de Gongo esterificado. No tocante ao teor de água, quando comparado com a **Tabela 1** (caracterização do óleo *in natura*), observa-se que houve um aumento significativo (de 0,17 para 0,8) no teor de umidade da AM1 e para AM2 houve um decréscimo, em torno de 26% de umidade (de 0,19 para 0,14). O aumento no teor de água na AM1 pode ter ocorrido em função da ineficiência da etapa de desumidificação, uma vez que no decorrer da desumidificação ocorre a formação de água como subproduto. Por outro lado, observa-se que a AM2 atendeu à especificação para a produção de biodiesel, pois revelou 0,14%.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do óleo de Gongo esterificado

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade				
	H ₂ O(%)	IA (mg KOH.g ⁻¹)	AGL (%A.O)	I _s (mg KOH.g ⁻¹)	D (Kg.m ⁻³)
AM1	0,80 ± 0,14	1,50 ± 0,00	0,85 ± 0,07	108 ± 0,08	908 ± 0,00
AM2	0,14 ± 0,08	1,09 ± 0,01	0,55 ± 0,04	103 ± 0,06	905 ± 0,00

O índice de acidez, tanto para AM1 quanto para AM2, apresentaram redução em torno de 46% (de 3,26 para 1,5 mg KOH.g⁻¹) e 32% (de 4,41 para 1,09 mg KOH.g⁻¹) respectivamente. Entretanto, tais valores estão acima da especificação da RDC 270 ANVISA-MS (BRASIL, 2005), cujo limite ótimo é 0,6 mg KOH.g⁻¹ da amostra, quando se trata de consumo humano. O tratamento do óleo por esterificação ácida melhorou consideravelmente a qualidade do óleo do Gongo, para a produção de biodiesel. O teor de AGL também reduziu cerca de 52% para AM1 (de 1,63 para 0,85 %) e 32% para AM2 (1,74 para 0,55 %). Embora a redução tenha sido significativa, o tratamento do óleo *in natura* não atingiu a especificação desejada, na ordem de 0,5% na AM1, porém, essa diferença é pequena, logo, não impediu que o óleo de Gongo esterificado fosse utilizado na fabricação de biodiesel.

Os resultados obtidos após a esterificação do óleo de Gongo, conforme mostra a **Tabela 2** nos levou a inferir que o tratamento de esterificação do referido óleo foi eficiente pelo fato de ter reduzido bastante o teor de AGL, porém não eficaz o suficiente para atingir o patamar desejado (0,5% AGL). **A Figura 2** ilustra o aspecto físico dos óleos bruto e tratado do *Pachymerus nucleum*.



a: óleo in natura, b: óleo esterificado.

Figura 2: Aspecto físico dos óleos de Gongo bruto e esterificado

Transesterificação homogênea básica do óleo esterificado

A produção de biodiesel a partir do óleo de Gongo *in natura* foi realizada em duas etapas: esterificação ácida e transesterificação básica. **A Figura 3** mostra o aspecto visual desde a extração do

óleo de Gongo até o biodiesel obtido em escala de laboratório, a partir do referido óleo esterificado.

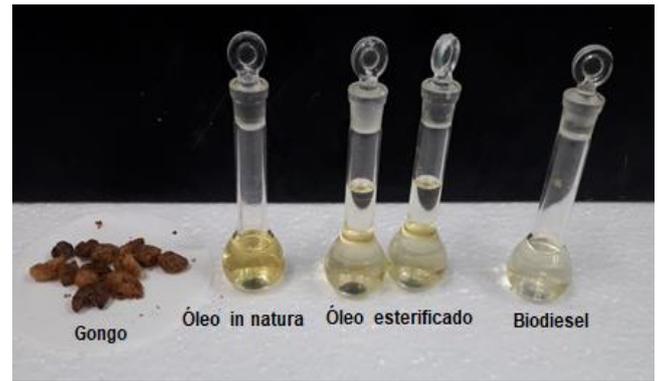


Figura 3: Produtos obtidos a partir das etapas de processamento do biodiesel

CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DO ÓLEO ESTERIFICADO E DO BIODIESEL DE GONGO

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de IV (infravermelho) das amostras de óleo de Gongo esterificado (**Figura 4a**) e do biodiesel (**Figura 4b**) são mostrados abaixo.

Figura 4a – Espectro do FTIR do óleo de Gongo

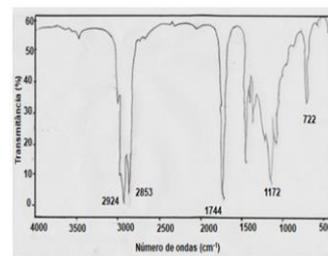
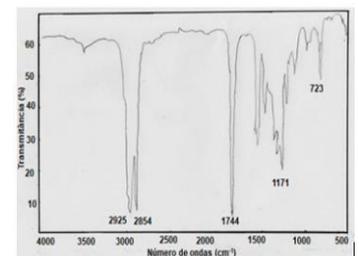


Figura 4b – Espectro do FTIR do biodiesel



Óleo de Gongo esterificado (**Figura 4a**) e do biodiesel (**Figura 4b**)

Eles apresentaram posições de bandas, com intensidade e número de ondas semelhantes aos trabalhos já publicados. Albuquerque (2006), Silva (2011) e Rampazzo (2015) caracterizaram óleos vegetais e biodieseis produzidos a partir de diferentes óleos vegetais e obtiveram espectros de EAIWTF parecidos com os resultados revelados neste trabalho.

Na região dos grupos funcionais, que compreende a faixa de 4000-1650 cm⁻¹ foram observadas poucas bandas. Nela, foram revelados três conjuntos de bandas bem definidas, sendo duas

bandas na faixa de 2853-2925 cm^{-1} referentes ao estiramento CH_2 de alcanos e uma em 1744 cm^{-1} indicativo do estiramento $\text{C}=\text{O}$ (carbonila), que caracteriza a região das duplas ligações.

A região compreendida entre 1650 e 500 cm^{-1} é denominada de impressão digital. Nessa região foram encontradas mais bandas em relação à região dos grupos funcionais, entretanto, destacam-se as bandas obtidas entre 1171-1172 cm^{-1} alusivas às vibrações da ligação $\text{C}-\text{O}$, indicativo do estiramento do grupamento éster. Entre 722 e 723 cm^{-1} foram reveladas bandas referentes à deformação assimétrica de CH , característico de cadeias longas de hidrocarbonetos. Outro fator de relevância observado nas Figuras 4a e 4b foi a ausência de absorção de bandas largas na região compreendida entre 2500 e 3300 cm^{-1} , evidenciando que o óleo e o biodiesel de Gongo apresentaram baixo teor de umidade. Fato esse, confirmado no decurso das análises químicas imediatas mostradas na Tabela 2.

Perfil graxo do biodiesel obtido por GC-DIC

No Brasil, a Resolução de N° 45, de 13 de agosto de 2014-ANP regulamenta as características dos biocombustíveis. Os parâmetros de qualidade servem para averiguar se determinado produto está apto para consumo, sendo incapaz de causar prejuízos à população e ao meio ambiente. Entre os parâmetros de qualidade específicos para o biodiesel determinados pela ANP está o teor de ésteres. A ANP estabeleceu um teor de ésteres de, no mínimo, 96,5%. Um baixo teor de ésteres influencia diretamente nas propriedades físico-químicas do biodiesel. Portanto, para se obter um biocombustível de alta qualidade, a reação de transesterificação deve ser completa e o processo de purificação após a reação deve ser eficaz. Assim, o teor de contaminantes remanescentes (AGL, traços de metanol, água etc.) deve ser baixo, para que o teor de ésteres atenda as especificações da ANP (MELO, 2017).

O perfil do biodiesel metílico produzido a partir do óleo de Gongo esterificado foi caracterizado pela

técnica de *GC-DIC* visando à conversão dos ésteres. Na composição centesimal de *EMAG* (ésteres metílicos de ácidos graxos) do biodiesel observou-se que o constituinte majoritário foi o éster metílico do ácido dodecanóico (laurato de metila, C 12:0) com 36,85%; seguido do éster metílico do ácido octadecanóico (estearato de metila, C18:0), com 25,47%, éster metílico do ácido tetradecanóico (miristato de metila, C14:0) com 23,37% e o éster metílico do ácido hexadecanóico (palmitato de metila, C16:0) com 14,31%.

A técnica de cromatografia gasosa, com detector de ionização por chama (*GC-DIC*) é sugerida pelas normas EN 14103 (BRITISH STANDARD, 12011) e NBR 15764 (ABNT, 2015) para determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (*EMAG*) oriundos da reação de transesterificação de óleos vegetais e, para confirmar os resultados, é necessária a utilização de padrões analíticos para cada *EMAG*. O teor de ésteres baseado nessa norma é realizado por padronização interna com o heptadecanoato de metila (C17:0) e só considera os ésteres de cadeia a partir do C14:0 ao C24:1 no cálculo do teor de ésteres (MELO, 2017).

Neste trabalho, devido à crise econômica que perpassa nosso país, não foi possível quantificar o grau de conversão do óleo de Gongo em biodiesel, por falta de padrão adequado. Por outro lado, comparando-se os resultados de *EAI/VTF* para o óleo de Gongo esterificado e para o biodiesel, com os resultados revelados para o perfil graxo do biodiesel de Gongo, através da técnica *GC-DIC* é notória a presença de bandas na região de absorção do infravermelho, alusivas à deformação axial da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), indicativo da presença de ésteres metílicos de ácidos graxos, os quais foram confirmados nos ensaios de *GC-FID*, além da ausência de bandas entre 2500 e 3300 cm^{-1} , indicando baixo percentual de água no biodiesel estudado. Tais ocorrências nos permitem prever os resultados de alguns parâmetros de controle de qualidade do biodiesel. Por exemplo, os valores mostrados para a

composição de ésteres metílicos do biodiesel de Gongo nos levam a inferir, quanto ao grau de saturação dos EMAG, que o biodiesel de gongo terá:

- a) **Boa qualidade de ignição** - quanto maior for a cadeia carbônica saturada, maior será o seu número de cetano (NC), que propicia melhores condições de combustão;
- b) **Elevada estabilidade oxidativa** - as cadeias saturadas tornam o biodiesel mais estável quimicamente, mais resistente à oxidação, caso não seja armazenado ou transportado inadequadamente;
- c) **Baixo ponto de turvação** - cadeias saturadas solidificam-se com facilidade a baixas temperaturas;
- d) **Boa viscosidade e baixo poder de lubrificação** - embora o biodiesel naturalmente tenha boa capacidade de lubrificação, os ésteres metílicos de ácidos graxos, contendo insaturações, acrescentam maior poder de lubrificação em relação ao biodiesel, contendo EMAG saturados. Em contrapartida, a viscosidade aumenta com o aumento das cadeias saturadas;
- e) **Teor de umidade compatível com a Resolução 045/2014-ANP (BRASIL, 2014)** - a ausência de bandas de absorção na região do infravermelho, especificamente na faixa de 2500 a 3300 cm^{-1} permite prever que o biodiesel de Gongo contém baixo teor de umidade.

CONCLUSÃO

O óleo extraído do Gongo mostrou-se economicamente viável, atraente e inovador para a produção sustentável de biodiesel. Seu rendimento gravimétrico atingiu um patamar de 35%, maior que o rendimento de algumas oleaginosas como linhaça (34%), grãos de soja (18%) e caroço de algodão (15%). Além disso, a extração térmica perpassa pelas etapas de extração física (esmagamento mecânico

das sementes) e química (extração com uso de solvente), diminuindo os custos do processo de obtenção do biodiesel tornando-o mais competitivo em relação ao diesel fóssil.

O processo de esterificação metílica ácida mostrou que é possível se reduzir o teor de ácidos graxos livres e torná-lo apto à produção de biodiesel ambientalmente sustentável. Inicialmente, o óleo de Gongo na sua forma *in natura* apresentou teor de AGL entre 1,63 a 1,74 %AGL por isso, foi previamente esterificado com H_2SO_4 concentrado e metanol para adequá-lo ao processo de transesterificação tradicional. No decurso da esterificação por catálise ácida homogênea ocorreu uma redução considerável dos ácidos graxos livres atingindo a faixa de 0,55-0,85 % AGL. Embora não tenha atingido a meta esperada de $\text{AGL} \leq 0,5\%$, o perfil oleoquímico do óleo esterificado revelou-se favorável à produção de biodiesel após a referida matéria-prima ser submetida ao processo de esterificação homogênea ácida.

O biodiesel produzido a partir do óleo de Gongo esterificado foi caracterizado através das técnicas analíticas de espectroscopia de absorção da região do infravermelho, com transformada de Fourier (EAIVTF) e por cromatografia em fase gasosa, com detector de ionização por chama (GC-DIC). Os espectros de infravermelho revelaram fortes bandas de deformação axial C=O na região de 1744 cm^{-1} , as quais são características da presença dos ésteres metílicos, estiramento da ligação C-O de éster em 1172 cm^{-1} , ausência de bandas largas na faixa de 2500-3300 cm^{-1} , indicando que tanto o óleo quanto o biodiesel de Gongo contém baixo teor de umidade.. A GC-FID revelou que a composição de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) contida no biodiesel de gongo consiste essencialmente de ésteres graxos saturados na seguinte proporção: 36,85% de laurato de metila (C12: 0); 25,47% de estearato de metila (C18:0), 23,37% de miristato miristato de metila (C14:0) e 14,31% de palmitato de metila (C16:0).). Entretanto, por questões técnicas não foi possível determinar a quantificação da conversão de biodiesel através

da técnica GC-FID.

Os resultados obtidos no decurso deste trabalho nos permitiram inferir que a utilização de matérias-primas oleaginosas regionais é uma alternativa viável para a obtenção de biodiesel, por transesterificação homogênea básica, bem como para diminuir os custos do processo e reduzir os impactos ambientais.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao apoio concedido pelo IFMA-Campus Zé Doca, pelo Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (Larhco) da UFRJ e pelo Grupo de Pesquisas em Análises Químicas Sustentáveis (GPAQS) do IFMA - Campus Zé Doca.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. 2006. 100f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ALEGRIA, A.; ARRIBA, M. J. R.; CUELLAR, J. Biodiesel production using 4-dodecylbenzene sulfonic acid as catalyst. *Appl. Catal. B.*, v. 160-161, p. 743-756, nov. 2014.

ALVES, W. S.; MARIANO, M. M.; VIEIRA, J. S. C. Purificação de óleos vegetais por degomagem ácida para processamento de biodiesel. *In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE BIODIESEL*, 5., 2012, Salvador. **Anais [...]**. Salvador: G-ÓLEO, UFLA, RBTB, MCTI, 2012. p. 63-64.

ANGELI, T.; SAKAMOTO, S. Bicho-do-coco (*Pachymerus nucleorum*). **Projeto Herpetus**. 2013. Disponível em <https://projetoherpetus.files.wordpress.com/2013/08/ficha40.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15764**: biodiesel–determinação do teor total de ésteres por

cromatografia gasosa. 4. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

BARBOSA, B. S. *et al.* Aproveitamento do óleo das amêndoas de tucumã do Amazonas na produção de biodiesel. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 2, p. 371-376, 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Brasília: ANP, 2014. Disponível em: www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel. Acesso em: 15 dez. 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270 ANVISA-MS, de 22 setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, nº 184, p. 373, 23 set. 2005. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RDC_271_2005.pdf/Acesso em: 20 nov. 2019.

BRITISH STANDARD. **14103: 2011 Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME)-determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. Brussels: CEN, 2011.

COSTA, W. C. L. *et al.* Análise físico-química de óleos provenientes de dois municípios da ilha de Marajó-PA. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA*, 57., 2017, Gramado. **Anais [...]**. Gramado, RS: ABQ/ABQRS, 2017.

DAVIEVE, D. R. **Análise da influência da temperatura sobre as propriedades físico-químicas de amostras de diesel e suas misturas**. 2015, 130f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2015.

DRELINKIEWICZ, A. *et al.* Organosulfonic acid doped polyaniline solid acid catalyst as basic for the formation of esters bio-in reaction of esterification and transesterification. **Journal Fuel**, v. 116, p. 760-771, 2014.

ENCINAR, J. M.; SANCHEZ, N. G.; GARCIA, M. L. Study of biodiesel production from animal fats with free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102,

n. 23, p. 10907-10914, dez. 2011.

FERNANDES, H. R. *et al.* Caracterização da polpa e do óleo de frutos da palmeira tucumã. *In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS*, 7., 2017, Campinas. **Anais** [...]. Campinas: UNICAMP, 2007.

FERREIRA, C. Quem já comeu gongo de babaçu? **Empoderamento**. São Mateus do Maranhão, 24 out. 2010. Disponível em: <http://saomateusdomaranhao.blogspot.com.html>>. Acesso em: 25 fev. 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, v.1: Método químico e físicos para análise de alimentos-óleos e gorduras**. 5. ed. São Paulo: IMESP, 2004.

MELERO, J. A. *et al.* The production for biodiesel from crude palm oil using the mesostructured catalyst modied sulfonic acid. **J. Chem. Eng.**, v. 161, p. 323-331, 2010.

MELO, J. A. **Mistura de ésteres produzidos a partir de fontes alternativas de triglicerídeos: teor de ésteres e contaminantes**. 2017. 114f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Editora Varela, 2002.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and Policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, nov. 2007.

RAMPAZZO, V. **Avaliação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio**. 2015. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 151f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SOUZA, B. R. *et al.* Obtenção do óleo de tucum (*Bactris setosa*) para processamento de biodiesel. *In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE BIODIESEL*, 5., 2012, Salvador. **Anais** [...]. Salvador: G-ÓLEO, UFLA, RBTB, MCTI, 2012. p. 469-470.

SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Transformação de glicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TECNOLOGIAS BIOENERGÉTICAS. **Procedimentos operacional padrão da Brasil Ecodiesel - Análise do controle de Qualidade**. Fortaleza, CE: [s. n.], 2008. 30p.

VIEIRA, J. S. C. *et al.* Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Quim. Nova** [online], v. 41, n. 1, p. 10-16, 2018.

VIEIRA, J. S. C. **Síntese de catalisadores heterogêneos ácidos e básicos para a produção de biodiesel**. 2017. 144f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

ZUO, D. *et al.* Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 342-350, jan. 2013.