



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



PAULO HENRIQUE DUARTE

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO E
ETÍLICO DO ÓLEO DE LICURI (*Syagrus coronata*), E ADIÇÃO DE ÉSTERES
METÁLICOS COMO ADITIVO EM BLENDS DE BIODIESEL DE SOJA.**

ITUIUTABA
2018

PAULO HENRIQUE DUARTE

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO E
ETÁLICO DO ÓLEO DE LICURI (*Syagrus coronata*), E ADIÇÃO DE ÉSTERES
METÁLICOS COMO ADITIVO EM BLENDS DE BIODIESEL DE SOJA.**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de
Graduação em Química: Bacharelado do
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do
Pontal da Universidade Federal de
Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos
Ferreira Batista.

PAULO HENRIQUE DUARTE

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÍLICO E ETÍLICO DO ÓLEO DE LICURI (*Syagrus coronata*), E ADIÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS COMO ADITIVO EM BLENDS DE BIODIESEL DE SOJA.

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

11/07/2018

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista (Orientador)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Paulo Cesar Duarte e Sônia Terezinha Pereira Duarte e minha irmã Beatriz Duarte, meus avós Idevaldo Duarte, Lúcia Narvaes, Letícia Bezão Pereira e Arlindo Pereira, minha tia Evânia Pereira e todos meus familiares e amigos por nunca deixarem de acreditar em meu potencial. Por todo o apoio incondicional.

À minha namorada, Jaqueline Ornellas, pelo amor, companheirismo, amizade e, sobretudo, apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista e sua esposa Andressa, pelos preciosos conselhos e conhecimentos partilhados em nossa pesquisa.

A todos os professores da FACIP-UFU que fizeram parte da construção do meu conhecimento. Em especial, os professores Anízio Marcio de Faria, André Luiz dos Santos, Elaine Kikuti, Regina Massako Takeuchi, Renata Galvão de Lima e Rosana Maria Nascimento de Assunção, os quais tenho um profundo respeito e admiração como professores. Meu muito obrigado!

A todos meus amigos que me ajudaram e estiveram me apoiando ao longo desta caminhada, meu muito obrigado!

Aos técnicos Magayver, João, Sabrina e Júlia por todo suporte à pesquisa.

À Ana Rúbia, pela prontidão e boa vontade de sempre me ajudar a resolver meus problemas.

E, finalmente, agradeço a Deus, por tornar possível este momento e proporcionar todos esses agradecimentos às pessoas que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Gratidão é lembrar que todas as pessoas que cruzam nosso caminho são para nossa evolução.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi otimizar as condições de síntese do biodiesel a partir do óleo vegetal do coco de Licuri (*Syagrus coronata*), de forma a aumentar o rendimento e melhorar suas características físico-químicas. A escolha do óleo de Licuri visou avaliar a introdução desta nova oleaginosa como matéria-prima alternativa na produção de biocombustível na região do semi-árido brasileiro, agregando maior sustentabilidade na matriz energética nacional. Para isso, realizaram-se extrações por prensagem a frio e purificação (refino) do óleo de Licuri, embora a amêndoa apresenta em torno de 49,2% de lipídeos, esta técnica de extração apresentou 48,0 % de rendimento, tornando-o altamente viável para a produção de biodiesel. O presente trabalho otimizou a transesterificação através da rota metílica, e em catálise básica e temperatura ambiente com agitação constante, alcançando o maior rendimento em massa de biodiesel com uma razão molar óleo:metanol e óleo:etanol de 1:10, 1% de KOH e tempo de reação de 120 minutos. Nestas condições, o biodiesel metílico e etílico apresentou respectivamente um rendimento de 96,7% e 91% em massa. O óleo e os biodieseis foram submetidos posteriormente à análise de suas características físico-químicas, (densidade relativa, índice de acidez, índice de refração, viscosidade cinemática, termogravimétrica e estabilidade oxidativa, conforme especificações brasileiras, americanas e europeias). Em relação à estabilidade oxidativa dos produtos, o óleo de Licuri apresentou mais de 48 h de estabilidade no Rancimat, evidenciando excelentes propriedades antioxidantes, o biodiesel metílico apresentou 23 h de indução oxidativa, valores dentro das especificações. O biodiesel etílico apresentou apenas 7 h, porém, o biodiesel analisado é B100 e não misturado em diesel conforme o teor comercializado atualmente para motores a combustão. Em vista da alta estabilidade dos ésteres metílicos, este foi adicionado e testado como aditivo em biodiesel metílico de soja de baixa estabilidade oxidativa, afim de, aumentar a estabilidade da blenda de biodiesel de soja, conferindo ao biocombustível maior qualidade, durabilidade e tempo de estocagem. De acordo com os resultados esta matéria-prima se mostrou muito promissora para a produção de biodiesel metílico e etílico, demonstrando sua alta qualidade e estabilidade, além da utilização dos ésteres metílicos como aditivo.

Palavras-chave: biodiesel, sustentabilidade, estabilidade oxidativa

ABSTRACT

This paper has as its goal to optimize the synthesis of biodiesel from Licicuri vegetal coconut oil and therefore increase the the yield and also improve its physiochemical characteristics to introduction and application of this new oleoginous as an alternative raw material in the production of biofuel in the Brazilian region of semi arid, adding a better sustentability too the national energetic matrix. Having this as a purpose, it was made mechanical continual extractions and purification (refine) of Licuri oil. Although this almond has 49,2% of lipid, this technic presented from 48,0 % of yield, becoming highly viable for the biosiesel production. This research optimized the transesterification through methyl and ethyl routes in basic catalysis and room temperature with constant stirring, reaching the best yield in biodiesel mass with methanol and ethanol oil of 1:10, 1% of KOH and reaction time of 120 minutes. Under these conditions, the methyl and ethyl biodiesel presented a yield of 96,7% and 91% respectively. Later the oil and the biodiesel were subjected to its physiochemical characteristic analysis (relative density, acid level, refractive level, kinemectic viscosity, thermogravimetric and oxidative stability), according to the Brazilian specifications (ANP), ASTM D6751 (American Society of Testing Materials) and European EN 14214. In relation to the stability of the product oxidation, the licury oil presented more than 48 hours under oxidative conditions of analysis in Rancimat, showing excellent antioxidant properties. The methyl biodiesel presented 23 hours of oxidative induction, values within the specifications. The ethyl biodiesel presented only 7 hours, however the biodiesel analysed is the B100 and not mixed in diesel as the current commercial amount for combustion engines. Due to the high stability of the methyl esters and due to its carbon chains being greatly saturated, this was added and tested as an additive in soy methyl biodiesel of low oxidation stability to increase the oxidation time in soy biodiesel, giving to it a better quality, durability and storing time. According to the results, this raw material proved very promising for the production of methyl and ethyl biodiesel, demonstrating its high quality and stability, besides the use of the methyl esters as an additive.

Keywords: biodiesel, sustentability, oxidation stability

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Percentual de matérias primas utilizadas para produção de biodiesel – perfil nacional em janeiro de 2017	16
Figura 2. Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel - perfil nacional entre janeiro de 2012 e janeiro de 2017	18
Figura 3. Palmeira de Licuri.	19
Figura 4. Flores de Licuri.	19
Figura 5. Frutos verde de Licuri.	19
Figura 6. Frutos maduro de Licuri.	19
Figura 7. Corte esquemático de um fruto de Licuri.....	20
Figura 8. Distribuição geográfica do Licuri nativo.	21
Figura 9. Evolução da mistura de biodiesel ao diesel no brasil.....	22
Figura 10. Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo em ésteres alquílicos através da alcoólise na presença de um catalisador básico.	23
Figura 11. Mecanismo de transesterificação por catálise básica	26
Figura 12. Mecanismo de transesterificação por catálise ácida.....	27
Figura 13. Amêndoa de Licuri.....	33
Figura 14. Peneira.....	33
Figura 15. Forno a gás	33
Figura 16. Extrusora (Prensa Contínua).	33
Figura 17. Filtro industrial.	33
Figura 18. Estufa industrial.	33
Figura 19. Óleo de Licuri	34
Figura 20. Farinha de Licuri	34
Figura 21. Coco de Licuri.....,.....	34
Figura 22. Separação do biodiesel metílico.....,.....	35
Figura 23. Separação do biodiesel etílico.....,.....	35
Figura 24. Lavagem do biodiesel metílico.	35
Figura 25. Indução e lavagem do biodiesel etílico.....	35
Figura 26. Biodiesel metílico de Licura purificado.....,.....	36
Figura 27. Biodiesel etílico de Licuri purificado.....,.....	36
Figura 28. Sistema adaptado para medição dos valores utilizados para determinação da viscosidade cinemática	39

Figura 29. Equipamento Rancimat.	40
Figura 30. Percentuais produtivos comparados de fontes de matéria prima oleógena	41
Figura 31. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado 23 que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de Licuri.....	45
Figura 31. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado 23 que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de Licuri.....	45
Figura 32. Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis razão molar e catalisaor (%) tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel puro (%) na análise da reação de transesterificação básica via rota metílica do óleo de licuri.....	46
Figura 33. Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis tempo e catalisaor (%) tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel puro (%) na análise da reação de transesterificação básica via rota metílica do óleo de licuri	47
Figura 34. Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis tempo e razão molar tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel puro (%) na análise da reação de transesterificação básica via rota metílica do óleo de licuri.....	48
Figura 35. Espectro de infravermelho do óleo de Licuri.....	50
Figura 36. Espectro de infravermelho do Biodiesel metílico de Licuri.	51
Figura 37. Especto de infravermelho do Biodiesel etílico de Licuri.	51
Figura 38. Cromatograma do biodiesel metílico de Licuri.	53
Figura 39. Cromatograma do biodiesel etílico de Licuri.	55
Figura 40. Curvas de TGA/DTA óleo da amêndoa Licuri.	56
Figura 41. Curvas de TGA/DTA biodiesel metílico de Licuri.	57
Figura 42. Curvas de TGA/DTA biodiesel etílico de Licuri.	58
Figura 43. Ensaio 1: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do biodiesel metílico de Licuri.	59
Figura 44. Ensaio 2: resultado obtido para determinação do tempo de indução oxidativa do biodiesel etílico de Licuri.	60
Figura 45. Evolução da estabilidade oxidativa do BMS com adição do BML em suas blendas BSLs pela Norma EN 14112	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP.....	28
Tabela 2. Características físico-químicas do óleo de Licuri.....	42
Tabela 3. Variáveis com seus diferentes níveis.	43
Tabela 4. Matriz do planejamento composto central rotacional.....	44
Tabela 5. Resultados dos valores das características determinadas para o biodiesel metílico e etílico de Licuri.....	46
Tabela 6. Percentuais de ácidos graxos do óleo de Licuri.....	52
Tabela 7. Percentuais relativo de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de Licuri.	54
Tabela 8. Percentuais relativos de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de Licuri.....	55
Tabela 9. Valores obtidos para o óleo, biodiesel metílico e etílico de Licuri após serem submetidos ao processo de indução oxidativa.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM: American Society for Testing and Materials AOCS: American Oil Chemists Society

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BML: Biodiesel Metílico de Licuri

BEL: Biodiesel Etílico de Licuri

BSL: Biodiesel Soja/Licuri

BMSL20: Biodiesel Soja/Licuri 20%

BMSL40: Biodiesel Soja/Licuri 40%

BMSL60: Biodiesel Soja/Licuri 60%

BMSL80: Biodiesel Soja/Licuri 80

CCD: Cromatografia de Camada Delgada

CG: Cromatografia gasosa

DCCD: Delineamento Composto Central Diferencial

DTA: Análise Térmica Diferencial

OL: Óleo de Licuri

ISO: International Organization for Standardization

TGA: Análise Termogravimétrica

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	A necessidade de fontes renováveis de energia	14
1.2	O biodiesel	14
1.3	Diversificação de matérias-primas para a produção de biodiesel	15
1.3.1	Oleaginosas	15
1.4	Reagentes	17
1.4.1	Álcoois	17
1.5	Potencialidades, taxonomia e composição química do Licuri	18
1.6	Distribuição geográfica da Palmeira de Licuri	20
1.7	Influência da estrutura dos ácidos graxos na qualidade do biocombustível	21
1.8	A atual situação da produção de biodiesel no Brasil	22
1.9	Propostas futuras	23
1.10	Processos utilizados para a produção de biodiesel	24
1.10.1	Processo de transesterificação via catálise ácida	25
1.10.2	Processo de transesterificação via catálise básica	26
1.11	Características físico-químicas de óleos (vegetais e animais), gorduras (vegetais e animais) e biodiesel	27
2	JUSTIFICATIVA	29
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivos gerais	31
3.2	Objetivos específicos	31
4	METODOLOGIA	32
4.1	Obtenção do óleo de Licuri	32
4.2	Obtenção dos biodieseis metílico e etílico de Licuri	34

4.3	Análise da qualidade do biodiesel e especificações técnicas.....	37
4.3.1	Determinação da densidade relativa	37
4.3.2	Determinação do índice de acidez	37
4.3.3	Determinação do índice de refração	39
4.3.4	Determinação da Viscosidade cinemática	39
4.3.5	Determinação do período de indução oxidativa pelo rancimat.	39
4.3.6	Espectroscopia de infravermelho.....	40
4.3.7	Análise Termogravimétrica (TGA).	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Determinação do rendimento em massa de óleo	41
5.2	Determinação das características físico-químicas do óleo de Licuri	42
5.3	Otimização da síntese de biodiesel metílico de Licuri.	43
5.4	Superfícies de resposta obtidas a partir do Software Statistica	46
5.5	Características físico-químicas dos biodieseis metílico e etílico de Licuri.	48
5.6	Espectroscopia na região do infravermelho.	49
5.7	Porcentagem relativa do teor de ácidos graxos do óleo e ésteres total de biodieseis metílico e etílico	52
5.8	Análise Termogravimétrica	56
5.9	Estabilidade oxidativa do óleo de Licuri e seus respectivos biodieseis.	58
6	Melhoramento da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja a partir da adição do biodiesel metílico de Licuri como aditivo na mistura	60
7	CONCLUSÕES	62
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	63

1. INTRODUÇÃO

O consumo de petróleo como fonte de energia cresce constantemente no mundo. A demanda intensa desse combustível e seus derivados relaciona-se ao crescimento populacional, industrial e a modernização (BERGMANN, J.C *et al.*, 2013). Sendo a principal fonte de energia atual, não renovável, limitada e de origem fóssil. O diesel do petróleo está ligado diretamente a altas emissões de CO₂ na atmosfera, que segundo cientistas é o principal responsável pelo efeito estufa, causador do aquecimento global (ISLAM, A.K.M.A *et al.*, 2014).

1.1 A necessidade de fontes renováveis de energia

Há uma tendência mundial por fontes renováveis de energia, decorrente da necessidade de substituição parcial ou total do petróleo. A maior parcela das fontes produz eletricidade (hidrelétricas, células solares, energia eólica), seguido pelas termoelétricas (biomassa) e gás (digestão anaeróbica). Entretanto, existe também a necessidade da produção de bio-líquidos, como substituintes da gasolina, diesel e querosene para geração de energia mecânica no setor de transportes terrestre, marítimo e na aviação. Sendo assim, os biocombustíveis (bio-líquidos), tais como etanol, biodiesel e bioquerosene estão cada vez mais atraindo o interesse global como uma alternativa promissora aos combustíveis derivados do petróleo (ISLAM, A.K.M.A *et al.*, 2014).

As fontes de energia renováveis são de extrema importância para a matriz energética e conseqüentemente para o desenvolvimento sustentável (BERGMANN, J.C *et al.*, 2013).

1.2 O Biodiesel

O biodiesel, está tomando a atenção mundial como fonte alternativa de energia ². Considerado combustível renovável e ecologicamente correto, pois têm como origem a biomassa, sendo produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais de plantas oleaginosas, tais como, soja, girassol, mamona, canola, babaçu, pinhão manso, licuri, e etc, além da produção de biodiesel a partir da gordura animal e óleo residual, resultando em uma produção ainda mais sustentável (Barn Wall B. K e Sharma M. P, 2005).

Este biocombustível tem como finalidade a utilização em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme o regulamento para geração de outro tipo de energia, que possam substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil, de

acordo com a definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que o introduziu na matriz energética brasileira.

O biodiesel apresenta algumas desvantagens frente ao diesel mineral, como, por exemplo: i) menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser contornada com a utilização de aditivos que melhorem sua estabilidade; ii) maior ponto de névoa, ou seja, maior temperatura inicial de cristalização do óleo, propriedade que está relacionada à fluidez do óleo e que pode implicar no mau funcionamento do filtro de combustível, e que pode ser superado pelo uso de aditivos e da mistura com diesel mineral (PARENTE, 2003).

Entretanto, o biodiesel possui diversas vantagens em relação ao diesel comum, como por exemplo: i) O biodiesel é praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e livre do gás SO₂ e compostos cancerígenos; ii) possui maior ponto de fulgor, temperatura na qual o combustível torna-se inflamável, tornando-se mais seguro seu manuseio, armazenagem e transporte; iii) possui alto número de cetano, sendo superior ao diesel mineral em cerca de 18%, com conseqüente elevado poder de autoignição e de combustão.; iv) possui viscosidade apropriada para queima em motores a diesel, se refletindo no sistema de injeção no processo de combustão. v) é biodegradável, não tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos e motores (PARENTE, 2003).

A utilização desta fonte renovável, conseqüentemente, diminui a importação de diesel e a dependência de muitos países em relação ao diesel estrangeiro, visando o desenvolvimento econômico interno e a agricultura familiar, produzindo energia sustentável.

1.3 Diversificação de matérias-primas na produção de biodiesel

1.3.1 Oleaginosas

As oleaginosas são vegetais que possuem óleos os quais podem ser extraídos por processos químicos ou físicos. Os óleos extraídos são caracterizados como triacilgliceróis, ou tri-ésteres como resultado entre a combinação de glicerol com ácidos graxos.

O Brasil possui uma vantagem na produção destes vegetais, é um país de clima tropical, conta com alta incidência de energia solar, alto índice pluviométrico e um extenso território, rico em terras agricultáveis. Todas estas características fazem do Brasil um país com

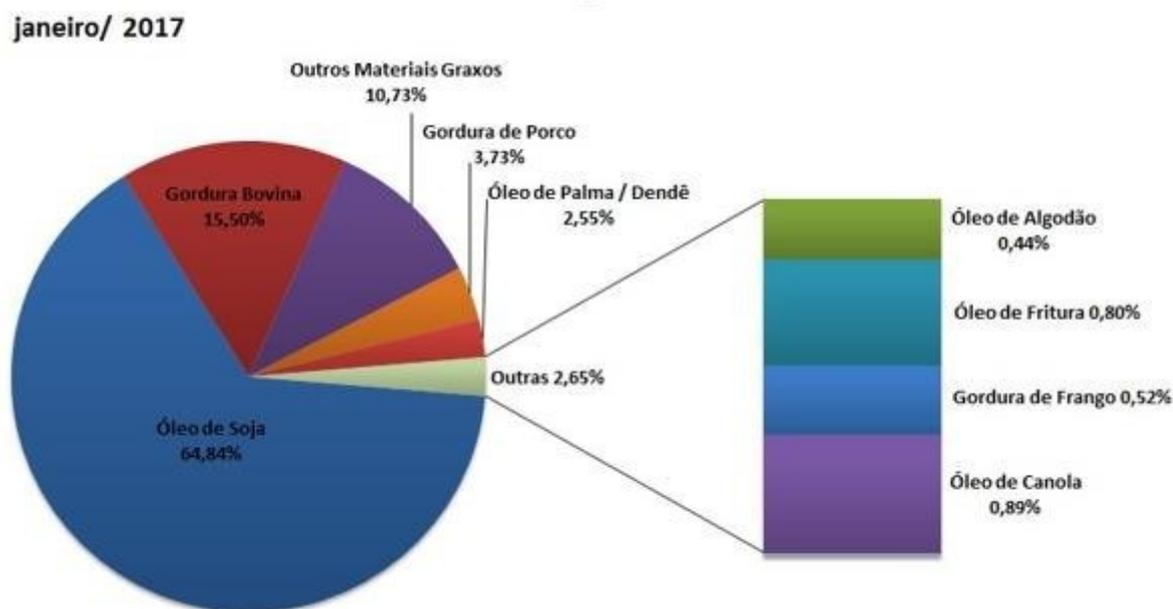
grande capacidade para a produção de alimentos, matéria-prima para biocombustíveis entre outros produtos derivados da biomassa.

Foi observado um aumento significativo na diversificação de matérias-primas entre 2016 e 2017, sendo a soja principal fonte, representando 64,84% da produção total de biodiesel, porém com 14,8% a menos que o constatado em 2016 pela ANP (PINTO, 2017). A gordura bovina é a segunda fonte mais expressiva na produção, em janeiro de 2017 foram utilizados 15,50% da produção mensal, seguida de outros materiais graxos, gordura de porco, óleo de dendê, canola, fritura, gordura de frango e óleo de algodão (PINTO, 2017).

Essa diminuição do percentual da produção de biodiesel a partir da soja abriu espaço para o aumento do percentual de outras matérias-primas disponíveis e já utilizadas, diversificando o mercado produtor de oleaginosas como matéria-prima para biocombustíveis.

A Figura 1 apresenta o percentual das principais matérias primas que foram utilizadas para produção de biodiesel no território nacional em janeiro de 2017.

Figura 1. Percentual de matérias primas utilizadas para produção o de biodiesel - perfil nacional em janeiro de 2017.



Fonte: Boletim mensal do biodiesel – fevereiro -2017 (disponível em <http://www.anp.gov.br/>).

1.4 Reagentes

1.4.1 Álcoois

Os álcoois são reagentes essenciais para a produção de biodiesel, atualmente a produção industrial tem usado majoritariamente metanol, álcool derivado do petróleo e importado do Estados Unidos. O etanol é o segundo álcool mais utilizado, apesar de apresentar uma taxa de conversão menor que o metanol e preço mais elevado, tende a ser o principal reagente na produção nacional de biodiesel, por ser um biocombustível de produção consolidada no país, contendo maior oferta, além de ser produzido a partir de biomassa (cana-de-açúcar), fonte renovável de energia.

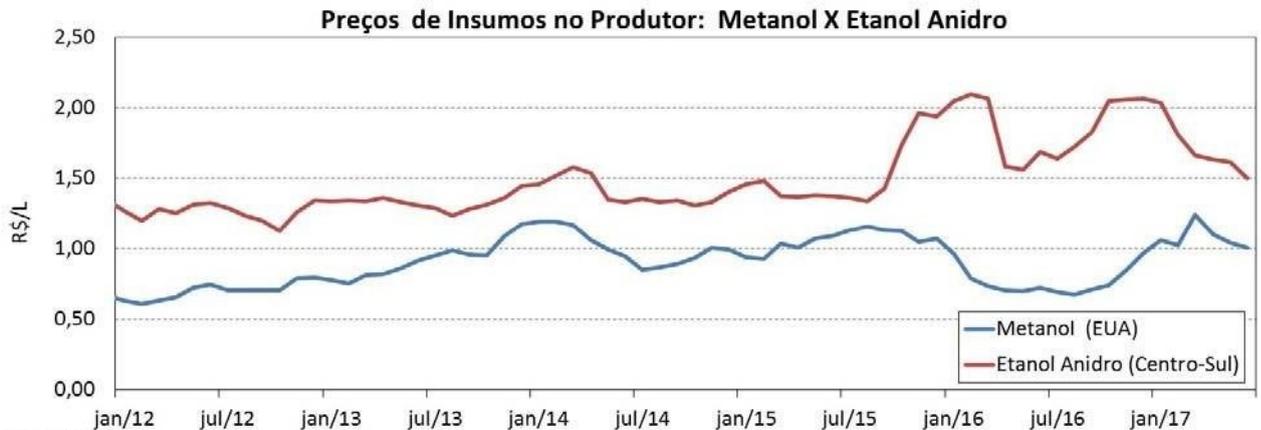
Estudos com diferentes alcóois foram realizados e, observou-se que a conversão de triacilgliceróis em ésteres decresce com o aumento do tamanho da cadeia linear do álcool, o que confirma a afirmação anterior, que álcool de cadeia ramificada são mais lentos, sugerindo diminuição da atividade catalítica por impedimento estérico, na produção de biodiesel. Porém novos estudos têm mostrado resultados positivos na transesterificação utilizando etanol, a partir de otimizações das condições de reação pode-se chegar a melhores rendimentos do produto.

Na Figura 2 o gráfico representa os preços de metanol e do etanol entre janeiro de 2012 e janeiro de 2017, ambos aumentaram seu valor, porém, o valor do metanol sempre foi inferior ao etanol, viabilizando ainda mais a utilização deste álcool na produção de biodiesel.

Por outro lado, é bem mais vantajoso ambiental e economicamente, se produzir biodiesel a partir do etanol, pois, estimula a indústria interna de biocombustíveis, deixando de importar metanol e gerando emprego através das indústrias nacionais já consolidadas. A aplicação de políticas públicas para redução dos impostos para a produção direta de biodiesel a partir do etanol produzido nacionalmente é uma opção de grande importância para o desenvolvimento econômico e sustentável do país.

O consumo total de metanol em 2016 empregado na produção de biodiesel, foi equivalente a 381,2 mil m³, 11,7% menor que em 2015 (ANP, 2017).

Figura 2. Matérias primas utilizadas para produção de biodiesel - perfil nacional entre janeiro de 2012 e janeiro de 2017.



Fonte: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis - 2017 (disponível em <http://www.anp.gov.br/>).

1.5 Potencialidades, taxonomia e composição química do Licuri

O *Syagrus coronata*, conhecido popularmente como Licuri é proveniente de uma palmeira típica do semiárido e cerrado brasileiro, e encontrada também em outros biomas brasileiros (NOBLICK, 1986). Tem como diferencial seu óleo com alto teor de ácidos graxos saturados de cadeias curtas (ácidos caprílico, cáprico e láurico), que são inclusive mais curtas que as do óleo de coco. Isso confere ao óleo do Licuri excelentes propriedades fluidodinâmicas, baixa acidez e alta estabilidade. O fruto (amêndoa) é uma ótima fonte nutricional, seu óleo apresenta grande aplicação na indústria cosmética, alimentícia e ainda pode ser utilizado na produção de biocombustíveis, sendo que o produto de maior valor para os produtores é o óleo extraído da amêndoa, tendo como subproduto a farinha e a (torta) como adubo ou ração animal (CREPALDI *et al.*, 2001).

A palmeira mede de 8 m a 11 metros de altura, com folhas de mais ou menos 3 m de comprimento, as flores são pequenas, amarelas e agrupadas em cachos, os quais têm em média 1.357 frutos (LORENZI, 1992).

Figura 3. Palmeira de Licuri.**Figura 4.** Flores de Licuri.

Fonte: disponível em (<https://pt.wikipedia.org/wiki/Syagrus>). Fonte: disponível em (<http://licuri.webnode.com.br/products/daniel-lira>)

Enquanto verdes (Figura 5), os frutos possuem o endosperma líquido, que se torna sólido no processo de amadurecimento, dando origem a amêndoa. Os frutos maduros (Figura 6) apresentam uma coloração entre o amarelo e o laranja (CREPALDI *et al.*, 2001).

Figura 5. Frutos verde de Licuri.

Fonte: disponível em (<http://www.cerratinga.org.br/licuri>).

Figura 6. Frutos maduro de Licuri.

Fonte: disponível em (<http://www.cerratinga.org.br/licuri>).

Após seis anos do plantio, o licurizeiro começa a frutificar. A produção média anual em um hectare nativo de Licuri é de 2.000 Kg de coquinhos. Nos anos de pluviosidade abaixo da média, a produção diminui, porém sempre ocorre de maneira satisfatória. Além disso, em um licurizal bem plantado e bem cultivado, a produção de coquinhos pode alcançar 4.000 quilos (TORRES, AROUCHA L., AROUCHA M. L., 2013).

O tegumento externo do fruto (Figura 7) é muito fino e a polpa, carnosa e comestível, apresentando 49,2% de lipídeos, 11,5% de proteína e 13,2% de carboidratos além de cálcio, magnésio, ferro, cobre e zinco (CREPALDI *et al.*, 2001).

Figura 7. Corte esquemático de um fruto de Licuri.



Fonte: SANTOS, 2011.

1.6 Distribuição Geográfica da Palmeira de Licuri

O bioma da caatinga, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE (2004), ocupa uma área de cerca de 844.453 quilômetros quadrados, o equivalente a 10% do território nacional (IBGE, 2004). O Licuri (*Syagrus coronata*) é uma palmeira de vegetação típica do semiárido nordestino, bem adaptada as regiões secas e áridas da caatinga, englobando partes dos estados Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte, Piauí, Sergipe e o norte de Minas Gerais. Apesar de grande diversidade e importância biológica, a vegetação da caatinga apresenta um potencial econômico ainda pouco explorado, sendo também pouco valorizado (TORRES, AROUCHA L., AROUCHA M. L., 2013), esse fato pode ser melhorado com a exploração da palmeira de Licuri que é mais comum no bioma da Caatinga, mas também está presente

em algumas áreas do Cerrado e até em algumas localidades das restingas e do bioma da Mata Atlântica (Figura 8).

Figura 8. Distribuição geográfica do Licuri nativo.



Fonte: disponível em (<http://www.umpedeque.com.br/arvore.php?id=708>)

1.7 Influência da estrutura dos ácidos graxos na qualidade do combustível

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características: tamanho na cadeia carbônica; número de insaturações e presença de grupamentos químicos (KNOTHE, 2005). Quanto maior a cadeia carbônica da molécula, maior o número de cetano e a lubricidade do combustível. Porém, maior o ponto de névoa e o ponto de entupimento. Assim, moléculas com cadeias alquílicas longas (ésteres alquílicos do ácido erúcico (22C) ou araquidônico (20C)) tornam o uso do combustível inviável em regiões com clima frio com temperaturas baixas, sendo necessário a adição de aditivos (MORETTO; FETT, 1998). Sabe-se também que quanto menor o número de insaturações (dupla ligação) na molécula do ácido graxo, maior o número de cetano do combustível, conseqüentemente melhor a qualidade na combustão interna, porém maior o ponto de névoa e de entupimento (alta sensibilidade a climas frios), pois maior é o ponto de fusão (RAMADHAS; JAYARAJ; MURALLEDHARAN, 2005).

Os ácidos graxos saturados se ligam através das forças de van der Waals, ligações fortes, por isso possuem ponto de fusão relativamente elevados. A configuração cis da ligação dupla

de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere na organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals, entre as moléculas. Conseqüentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (MORETTO, FETT, 1998).

Entretanto, o elevado número de insaturações tornam as moléculas quimicamente mais instáveis, devido à oxidação, degradação e polimerização do combustível (ocasionando formação de resíduos sólidos), se for armazenado ou transportado de forma inadequada. Assim, biodiesel com predominância de ácidos graxos mono-insaturados são os que apresentam o melhor desempenho (RAMADHAS, JAYARAJ, MURALLEDHARAN, 2005).

1.8 A atual situação da produção de biodiesel no Brasil

A produção de biodiesel no Brasil já é uma realidade consolidada e que está desenvolvendo novas tecnologias a partir de pesquisas científicas, a porcentagem da mistura BX (biodiesel em diesel) está aumentando e criando demandas de volumes cada vez maiores de produção (Figura 9). A partir de março de 2018, todo o diesel comercializado no Brasil deve ser B10, isto é, contar com 10% de biodiesel. A medida, prevista na **Lei 13.263/2016**, é mais um passo rumo à transição energética para fontes renováveis. Com a antecipação do B10, o Brasil se consolida como o 2º maior produtor e consumidor de biodiesel ficando atrás apenas dos EUA (UBRABIO, 2018).

Figura 9. Evolução da mistura de biodiesel ao diesel no Brasil.



Fonte: Elaborado por Henrique Cardoso Silva (ANP) – junho -2018 (disponível em <http://www.ubrabetio.com.br/>).

Dados divulgados pela ANP mostram que a produção de biodiesel, em junho de 2017, foi de 359 mil m³. No consolidado ano de 2017, a produção atingiu 1.924 mil m³, um acréscimo de 3,2% em relação à 2016 (1.243 mil m³). De acordo com União Brasileira do Biodiesel e

Bioquerosene (Ubrabio) calcula-se que a evolução da mistura que antes era de 8% em 2017, passando para 10% a partir de março de 2018 deve elevar em 29% a produção de biodiesel, ajudando na recuperação da indústria e agregando valor às matérias-primas. O volume deve chegar a 5,4 bilhões de litros este ano, frente aos 4,2 bilhões de litros produzidos no ano passado. A preços atuais, a produção e o consumo de 5,4 bilhões de litros de biodiesel em 2018 equivale a economia de cerca de US\$ 2,8 bilhões na balança comercial brasileira (UBRABIO, 2018).

O Brasil esteve presente no acordo de Paris em 2015, durante a Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima – COP21, comprometendo-se a reduzir 37% das suas emissões de gases de efeito estufa até 2025, com indicativo de cortar 43% até 2030 (UBRABIO, 2018). Para isso, o país incluiu entre as suas estratégias a ampliação do uso de biocombustíveis. O país vem comprovando a sua eficiência em suas políticas energéticas e cumprindo todos os acordos internacionais relacionados a redução das emissões de gases tóxicos e preservação do meio ambiente, dando exemplo como país emergente na utilização de energias renováveis, desde o início do projeto de biodiesel em 2005 até 2017, 54 milhões de toneladas de CO₂ foram evitadas, o equivalente ao plantio de 395 milhões de árvores, o suficiente para ocupar uma área como a Bélgica. Ao final de 2018, estima-se que serão 63,2 milhões de toneladas de CO₂ evitadas, ou 462 milhões de árvores novas (UBRABIO, 2018).

1.9 Propostas futuras

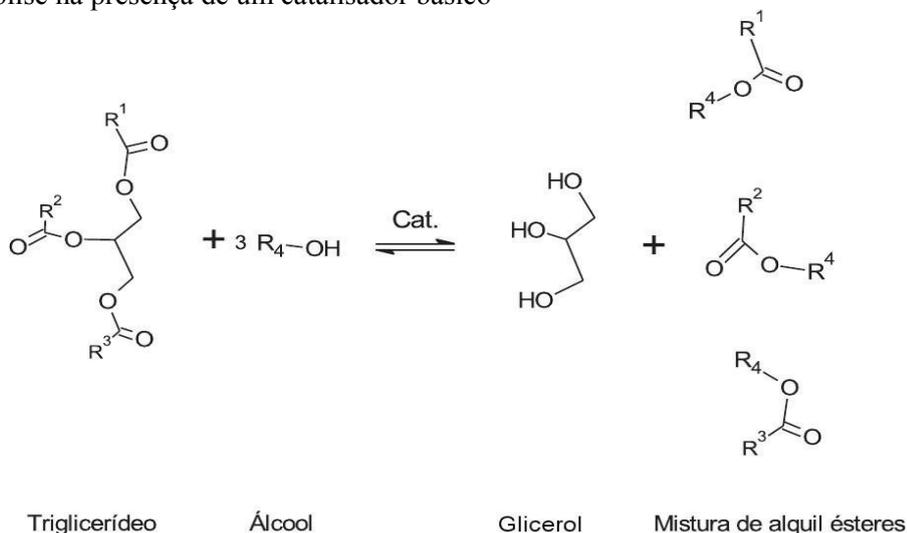
Sendo um país tropical, de extenso território, com vasta quantidade de solo férteis e chuvas em abundância, o Brasil detém características climáticas favoráveis a inúmeras culturas, favorecendo assim, a produção diversificada de biomassa que é considerada um grande recurso natural renovável para geração de energia. Atualmente centenas de usinas sucroalcooleiras estão consolidadas em todo território nacional e 52 usinas de biodiesel já foram construídas e estão operando com a licença da ANP para produção de até 7,9 bilhões de litros em 2018, com uma crescente porcentagem de mistura BX a demanda aumenta e o número de usinas conseqüentemente aumenta (UBRABIO, 2018). A sugestão para uma gestão proativa na sustentabilidade dos processos de fabricação seria a aplicação contínua de uma estratégia ambiental preventiva integrada, aplicada a processos, produtos e serviços, afim de, aumentar a eficiência nacional de produção e consumo sustentável, de modo a não gerar ou minimizar a geração de resíduos, reduzindo os riscos a saúde humana e diminuindo impactos ao meio

ambiente. Uma forma de aplicar uma produção mais limpa relacionada a uma ecologia industrial sustentável seria uma maior ou total utilização de etanol como álcool para a produção de biodiesel ao invés do metanol sendo o álcool derivado do petróleo e mais utilizado nas sínteses atualmente. O desenvolvimento de projetos piloto de biorefinarias conjuntas (etanol e biodiesel) e a diminuição dos impostos sobre o etanol para a produção do biodiesel, é uma das soluções, na qual agregaria maior sustentabilidade na matriz energética nacional, além de promover a agricultura familiar e uma rotação de cultura eficiente no país, gerando emprego, desenvolvimento sustentável e um novo conceito de bioeconomia circular interna. Deixando assim, de importar petróleo, já que de acordo com a Ubrabio, a preços atuais, a produção e o consumo de 5,4 bilhões de litros de biodiesel prevista para 2018 equivale a economia de cerca de US\$ 2,8 bilhões na balança comercial brasileira, sendo este um resultado positivo na redução da dependência por recursos derivados do petróleo (UBRABIO, 2018).

1.10 Processos utilizados para obtenção de biodiesel

Existem diversos processos diferentes para se obter biodiesel, pode ser obtido através de reações de transesterificação, esterificação e reações enzimáticas. O processo que atualmente é usado pelas indústrias produtoras de biodiesel é a transesterificação representada pela Figura 10. Neste processo, triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal, são colocados em reação com um monoálcool em excesso, de cadeia curta preferencialmente, como o metanol ou etanol na presença de catalisador ácido ou básico, levando a obtenção de monoésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006).

Figura 10. Equação geral da reação de transesterificação de um triglicerídeo em ésteres alquílicos através da alcoólise na presença de um catalisador básico



Fonte: Suarez *et al.*, 2015.

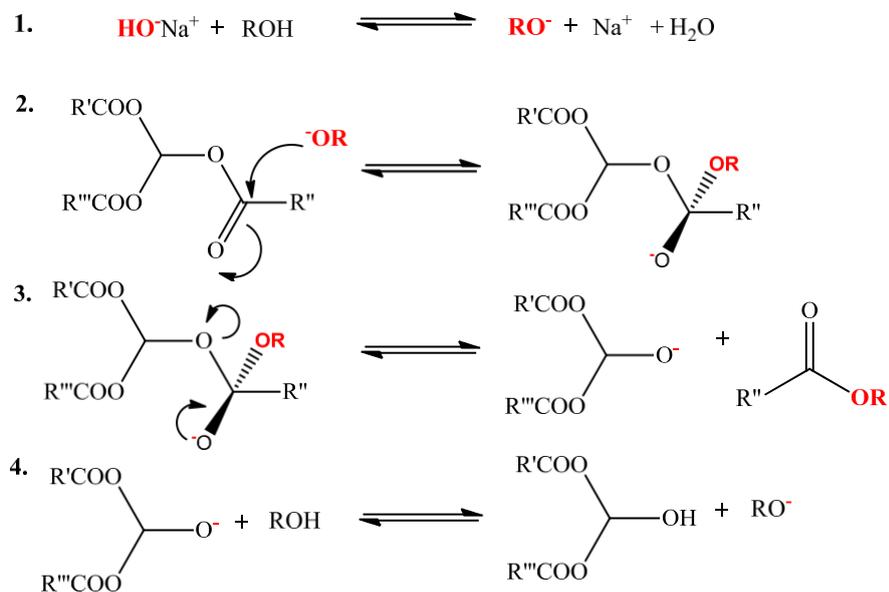
De acordo com a equação geral da reação de transesterificação, sua estequiometria é de 1 mol de triglicerídeos para 3 mols de álcool, um excesso de álcool é necessário devido à reação ser reversível, garantindo, assim, um maior rendimento dos produtos na reação direta.

1.10.1 Processo de transesterificação via catálise básica

Nos processos de transesterificação industrial é largamente utilizada a rota alcalina homogênea, onde o catalisador é uma base forte de Bronsted, geralmente, hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio (SUAREZ *et al.*, 2007).

A catálise homogênea é relativamente simples e eficiente, apresenta uma maior cinética de reação, ocorrendo à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Entretanto, a presença de água ou de ácidos graxos livres no meio reacional, pode levar à formação de sabão, diminuindo o rendimento e dificultando a purificação. Após a produção do biodiesel, é necessário, ainda, a retirada do catalisador do meio, agregando um maior número de etapas de purificação e, conseqüentemente, elevando os custos de produção (PAIVA, 2010).

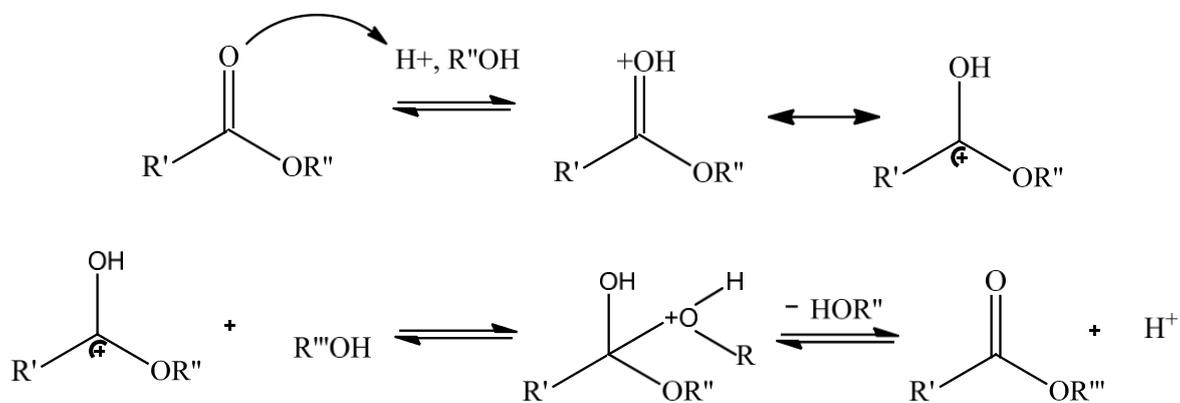
Nos processos de catalise homogênea que são usados hidróxidos de sódio ou potássio, ocorre a reação prévia destas bases com o álcool, formando o alcóxido e uma molécula de água. O alcóxido reage com o carbono da carbonila do acilglicerídeo, via ataque nucleofílico, levando a formação de um intermediário tetraédrico, após o rearranjo, gera uma molécula de monoéster e um diacilglicerol (SUAREZ *et al.*, 2007). O composto intermediário desprotona o catalisador e regenera o álcool do diglicerídeo, tornando-se apto para reagir com outra molécula de álcool. A reação segue até a formação final de glicerina e éster (ECKEY, 1956; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004) (Figura 11).

Figura 11. Mecanismo de transesterificação por catálise básica.

Fonte: Cambuim, 2016.

1.10.2 Processo de transesterificação via catálise ácida

A catálise em meio ácido apresenta um maior tempo de reação na transesterificação, porém sua utilização se faz necessária quando altos teores de ácidos graxos livres estão presentes nos glicerídeos. A Figura 12 apresenta o mecanismo de transesterificação de um triglicerídeo com álcool utilizando um catalisador ácido (ECKEY, 1956; VICENTE; MARTÍNEZ; ARACIL, 2004).

Figura 12. Mecanismo de transesterificação por catálise ácida.

Fonte: Cambuim, 2016.

Nesse processo, uma carbonila do triglicerídeo sofre ataque eletrofílico formando um carbocátion. Em seguida, há o ataque nucleofílico do álcool sobre o carbocátion, formando o intermediário tetraédrico que regenera o álcool do diglicerídeos e o torna apto para reagir com outra molécula de álcool. Como produtos finais, também há a formação de éster e glicerol.

Para a produção de biodiesel é recomendado a utilização de álcoois de cadeia curta. O álcool mais utilizado é o metanol, pois promove melhores rendimentos. Entretanto, sabe-se que o metanol é proveniente das indústrias de petróleo. Uma opção para a produção do biodiesel é a utilização do etanol, já que possui alta disponibilidade, é economicamente mais viável e possui menor toxicidade (MACHADO, 2013).

1.11 Características físico-químicas de óleos (vegetais e animais), gorduras (vegetais e animais) e biodiesel.

As características físico-químicas de óleos, gorduras são realizadas para verificar a qualidade da matéria prima atribuídas conforme o destino de sua utilização. Dentre as características físico-químicas para óleos vegetais e gorduras de origem animal destacam-se: índice de acidez, índice de peróxidos, ponto de fumaça, índice de refração, índice de iodo e índice de saponificação; cujos valores (teores) são estabelecidos e orientados no Brasil pela Instrução Normativa 49/2006 de 26/12/2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

Para o biodiesel, as especificações dos teores (limites mínimo-máximo) das características físico-químicas são regulamentadas no Brasil pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) que em Resolução ANP Nº 45 de 25/8/2014 dispõe sobre a especificação do biodiesel puro (B100) contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Com redação dada pela Resolução ANP Nº 51 DE 25/11/2015 estabelece: “A determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).” A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas (qualidade do

biodiesel) solicitadas para verificação do parâmetro de qualidade para comercialização de biodiesel.

Tabela 1. Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbono dos, máx.	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> – PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> – CP)	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I ₂ /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	8	8	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 máx	---
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	---	1 máx	---

Fonte: RESOLUÇÃO ANP N° 45, DE 25.8.2014 – legislação ANP (disponível em <http://www.anp.gov.br/>).

2. JUSTIFICATIVA

O bioma da caatinga, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE (2004), ocupa uma área de cerca de 844.453 quilômetros quadrados, o equivalente a 10% do território nacional. O Licuri (*Syagrus coronata*) é uma palmeira de vegetação típica do semiárido nordestino, bem adaptada as regiões secas e áridas da caatinga, englobando partes dos estados Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte, Piauí, Sergipe e o norte de Minas Gerais. Apesar de grande diversidade e importância biológica, a vegetação da caatinga apresenta um potencial econômico ainda pouco explorado, sendo também pouco valorizado. A palmeira de licuri é mais comum no bioma da Caatinga, mas também está presente em algumas áreas do Cerrado e até em algumas localidades das restingas e do bioma da Mata Atlântica. O licuri se destaca, entre outras plantas, por apresentar alta potencialidade frutífera, que por ser uma palmeira totalmente aproveitável vem sendo amplamente explorada desde os tempos coloniais (KILL, 2002). No entanto, essa cultura ainda é explorada de forma extrativista.

O fruto (amêndoa) é uma ótima fonte nutricional, seu óleo apresenta grande aplicação na indústria cosmética, alimentícia e ainda pode ser utilizado na produção de biocombustíveis, sendo que o subproduto de maior valor para os produtores é o óleo extraído deste fruto. A amêndoa contém 40% a 50% de óleo, extraído por solvente ou prensagem a frio, tornando-o altamente viável para a produção de biodiesel.

Com a crescente expansão agropecuária no Brasil, milhares de hectares de fauna e flora são desmatados e destruídos a cada ano, destruindo espécies nativas sem o devido conhecimento acerca de seu potencial, ameaçando principalmente os biomas do Cerrado e da Caatinga.

O estudo e aplicação da otimização do cultivo e uso dessa palmeira com a finalidade de extração do óleo da amêndoa para produção de biodiesel, contribuirá diretamente para o desenvolvimento econômico sustentável, alinhado a uma agricultura familiar, diversificando a produção de biocombustível através de uma fonte oleaginosa alternativa proveniente da biomassa, resultando na melhoria da qualidade de vida da população nordestina.

Na literatura ainda não há estudos e pesquisas sobre a otimização da síntese para uma produção mais eficaz de biodiesel metílico e etílico utilizando óleos dos frutos de Licuri como fonte de matéria prima, e também a utilização de ésteres metílicos de Licuri (biodiesel metílico) como aditivos em blendas de biodieseis de baixa estabilidade oxidativa, para correção e melhoramento da estabilidade como, por exemplo, o biodiesel de soja, principal biodiesel comercializado no país.

Portanto, tornam-se plenamente promissores e justificáveis os incentivos e iniciativas á atividades que tem como objetivo a pesquisa fundamentada em estudos destinados a planta de Licuri (*Syagrus coronata*).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais:

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e otimização de rotas metílica e etílica para a produção de biodiesel a partir do óleo de Licuri, de forma a estimular o uso deste tipo de fonte alternativa na produção de biocombustível.

Para cumprimento do objetivo geral deste trabalho os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

3.2 Objetivos específicos:

- Avaliar metodologias adequadas para a alcançar maiores rendimentos na extração de óleo de Licuri.

- Otimizar as condições de síntese do biodiesel em ambas as rotas, de forma a alcançar maiores rendimentos, torná-los adequados a utilização em motores.

- Determinar as características físico-químicas (densidade relativa, viscosidade, índice de refração, absorção espectroscópica na região do infravermelho, índice de acidez, teor de água e estabilidade oxidativa) para o óleo e seus respectivos biodieseis metílico e etílico de Licuri que possam verificar a viabilidade de submissão do óleo para obtenção de biodiesel.

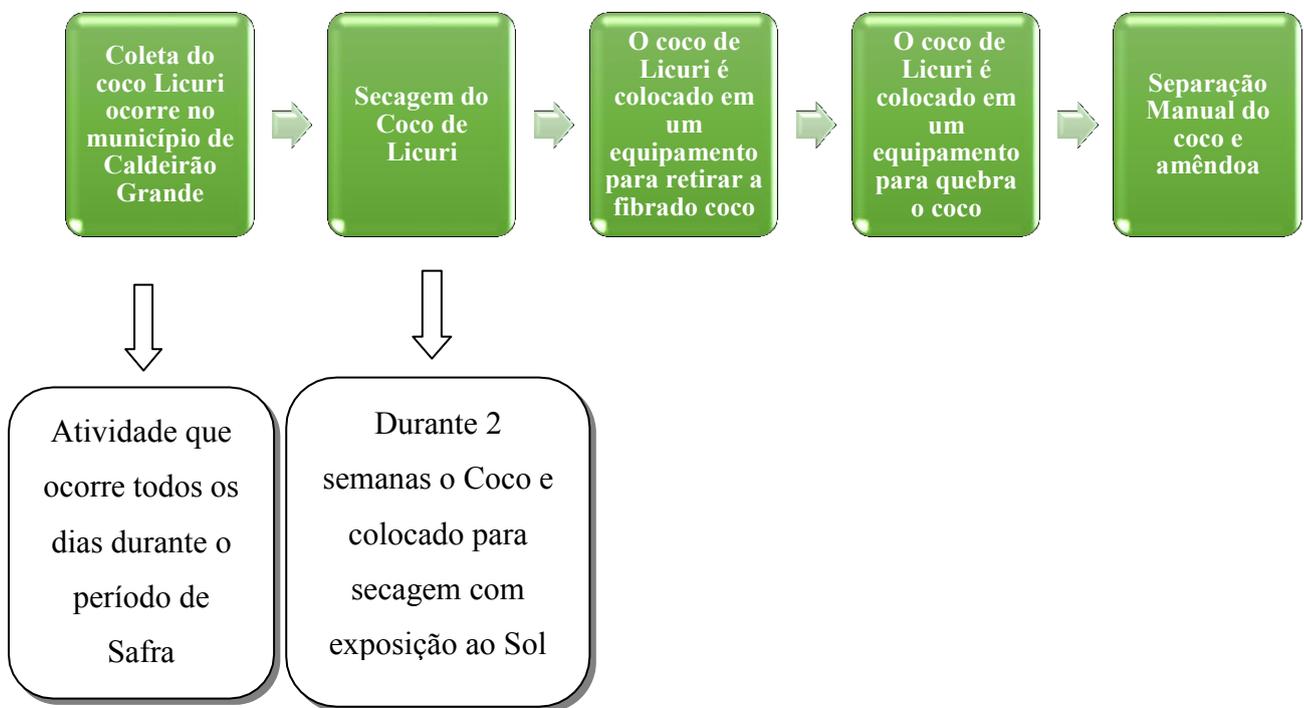
- Avaliar o uso dos ésteres metílicos de Licuri como aditivo em blendas de biodiesel metílico de soja para melhoramento da estabilidade oxidativa.

4. METODOLOGIA

4.1 Obtenção do óleo de Licuri

O óleo de Licuri utilizado foi adquirido da empresa Licuri Brasil, provém da região da Caatinga, mais precisamente na cidade de Caldeirão Grande na Bahia, onde a espécie *Syagrus coronata* é abundante.

Fluxograma do processo de coleta, quebra e separação da amêndoa do Licuri.



A extração do óleo bruto foi realizada por prensagem a frio em prensa contínua do tipo expeller, modelo extrusora rt – 100 (Figura 19) com processamento de 130 kg.h⁻¹ de amêndoas de Licuri.

Fluxograma do processo de extração do óleo de Licuri:

Figura 13. Amêndoa de Licuri.



Fonte: Licuri Brasil

Figura 14. Peneira.



Fonte: Licuri Brasil

Figura 15. Forno a gás.



Fonte: Licuri Brasil

Figura 16. Extrusora (Prensa contínua)



Fonte: Licuri Brasil

Figura 17. Filtro industrial.



Fonte: Licuri Brasil

Figura 18. Estufa industrial.



Fonte: Licuri Brasil

Produtos produzidos e vendidos pela empresa:

Figura 19. Óleo de Licuri.



Figura 20. Farinha de Licuri.



Figura 21. Coco de Licuri



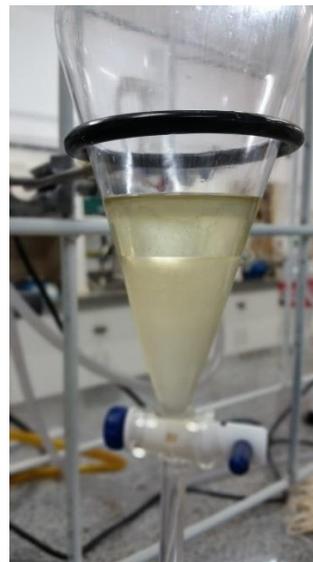
Fonte: Empresa Licuri Brasil

4.2 Obtenção dos biodiesel metílicos e etílicos de Licuri

A transesterificação foi realizada pelas rotas metílica e etílica, ambas numa proporção molar 1:10 (óleo:metanol e etanol) e 1 % de massa de catalisador em relação a massa do óleo. Em um recipiente sob um agitador magnético, o catalisador foi misturado com metanol ou etanol anidro, onde ocorre a formação do alcóoxido, o qual é transferido para um segundo recipiente mantido sob agitação por 120 minutos a temperatura ambiente contendo óleo vegetal. O catalisador utilizado para a formação do alcóoxido foi o hidróxido de potássio, a síntese ocorreu em catálise homogênea em meio básico. Após o término da reação, transferiu-se a mistura para funil de separação, com a finalidade de separação das fases. Após 24 horas em repouso, observou-se nitidamente duas fases, uma clara e menos densa, rica em ésteres metílicos e etílicos e outra mais escura e densa, contendo glicerina, álcool e possivelmente uma quantidade mínima de catalisador, esta fase é removida por decantação.

Figura 22. Separação do biodiesel metílico.

Fonte: Autor

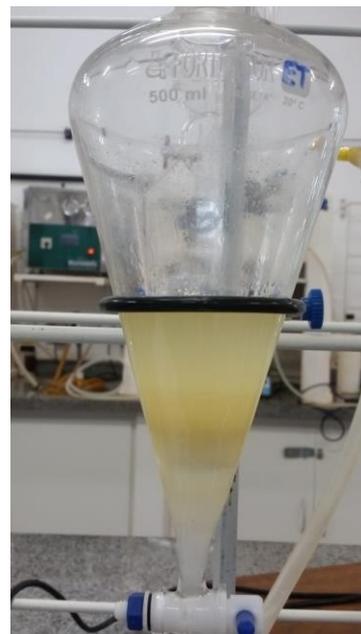
Figura 23. Separação do biodiesel etílico.

Fonte: Autor

O biodiesel foi lavado com água e uma solução HCl 1 mol/L para indução dos álcoois, glicerina e catalisador remanescente na mistura de ésteres, e também para a neutralização do biocombustível. Apenas a síntese etílica necessitou anteriormente de uma lavagem com solução HCl 1 mol/L para indução dos ésteres etílicos restantes que não foram obtidos na primeira etapa da síntese. Isso se deve ao fato do etanol ser menos reativo que o metanol devido ao maior impedimento estérico da molécula.

Figura 24. Lavagem do biodiesel metílico.

Fonte: Autor

Figura 25. Indução e lavagem do biodiesel etílico.

Fonte: Autor

Em seguida, a mistura de ésteres foi rotaevaporada à pressão reduzida (-700 mmHg) e temperatura de 80°C para eliminação da água, e, por fim, filtrado a vácuo em funil com sílica para retirada de possíveis partículas, sais de ácidos graxos e glicerina livre.

A necessidade de se utilizar um grande excesso de metanol ou etanol, a fim de que o equilíbrio possa ser deslocado favorecendo a formação dos produtos. As reações ocorreram a temperatura ambiente, barateando em muito nosso processo de obtenção de biodiesel.

Este processo foi acompanhado por cromatografia de camada delgada (CCD) onde foi observado o andamento da transesterificação.

Figura 26. Biodiesel metílico de Licuri purificado. **Figura 27.** Biodiesel etílico de Licuri purificado.



Fonte: Autor



Fonte: Autor

4.3 Análise da qualidade do biodiesel e especificações técnicas

4.3.1 Determinação da densidade relativa

As determinações da densidade relativa do óleo vegetal e do biodiesel de Licuri foram realizadas com base no método de análise 985.19 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists*.

Padronização do picnômetro

O picnômetro foi lavado com álcool etílico e éter etílico, deixando-o secar. Com o picnômetro limpo e seco, mediu-se a sua massa. Em seguida, completou-se o seu volume com água destilada e mediu-se a massa, anotando a temperatura em que a água se encontrava. Após lavar novamente o picnômetro com álcool etílico e éter etílico, mediu-se a massa do picnômetro padronizado com o óleo de Licuri e seus biodieseis, medindo sua massa. O procedimento foi realizado três vezes para cada amostra de óleo e biodiesel.

As médias aritméticas dos resultados para cada amostra foram aplicadas na fórmula apresentada na Equação 1.

$$d_{\text{óleo/água}} = \frac{m' - m}{m'' - m} \quad \boxed{\text{Eq. 1}}$$

Sendo: m = massa do picnômetro vazio em gramas; m' = massa do picnômetro com óleo em gramas; m'' = massa do picnômetro com água em gramas.

4.3.2 Determinação do índice de acidez

A determinação do índice de acidez para o óleo e para os biodieseis metílico e etílico de Licuri foi realizada com base nos métodos ASTM D445-03/ ASTM D446-95 e AOAC – 940-28.

Procedimento experimental

Em um erlenmeyer de 125 mL de capacidade dissolveram-se 2g de amostra de óleo com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após adição de 2 gotas de solução 1% de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1N até coloração rósea persistente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na **Equação 2**.

$$i = N.V.E.f/m$$

Eq. 2

Sendo: i = índice de acidez em $\text{mg KOH} / \text{g}_{\text{óleo}}$; N = volume de solução de base (KOH ou NaOH) gasto na titulação em ml; V = volume de base gasta na titulação em ml; E = equivalente-grama da base (NaOH ou KOH) em gramas; f = fator de correção da normalidade da solução da base; m = massa da amostra em gramas.

O fator de correção da solução alcalina utilizada na titulação foi determinado por titulação de solução de biftalato de potássio.

Para a determinação do fator de correção f mediu-se uma massa de 0,4g de biftalato de potássio (P.A.) previamente seco em estufa a 120° C por 2h. Em um erlenmeyer de 250 ml dissolveu-se este sal com 75 ml de água e adicionou-se 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% titulando-se o sistema com solução de base 0,1N (NaOH ou KOH) até coloração levemente rosa.

Os valores resultantes da desta titulação foram utilizados para a determinação do fator de correção (f) conforme as Equações 3 e 4.

$$NR = m/V.E$$

Eq. 3

$$f = NR/NE$$

Eq. 4

Sendo: NR = Normalidade real em N; m = Massa de biftalato de potássio em gramas; V = Volume de base (NaOH ou KOH) em ml; E = Equivalente-grama do biftalato de potássio em mg; f = Fator de correção da solução de base; NR = Normalidade real; NE = Normalidade esperada em N.

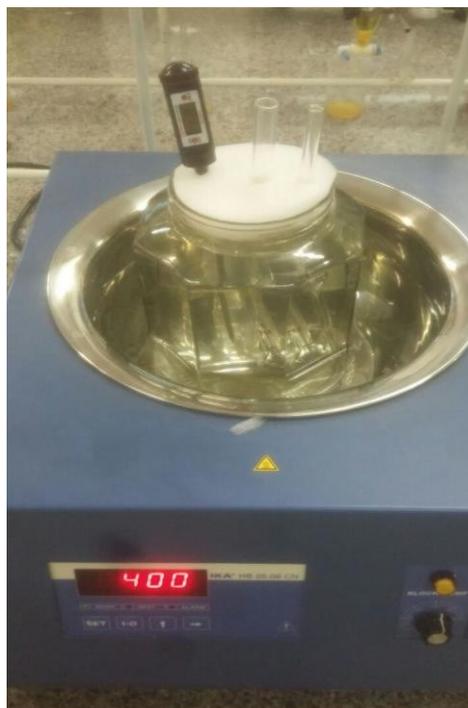
4.3.3 Determinação do índice de refração

Os índices de refração do óleo e biodiesel de Licuri foram determinados utilizando um refratômetro de bancada tipo ABBE do Laboratório de físico-química do Curso de Química da ICENP-UFU.

4.3.4 Viscosidade cinemática

As determinações da viscosidade cinemática do óleo e biodieseis de Licuri foram realizadas conforme os métodos ASTM D445-03/ASTM D446-00/ASTM E 77-98 (adaptado: Figura 14) utilizando-se viscosímetro capilar de Ostwald adaptado em pipetador de borracha, banho termostaticado, termômetro de digital e cronômetro.

Figura 28. Sistema adaptado para medição dos valores utilizados para determinação da viscosidade cinemática.



4.3.5 Determinação do período de indução oxidativa pelo Rancimat

Os testes de estabilidade oxidativa foram realizados no laboratório LERMAC (Laboratório de Energias Renováveis Materiais e Catálise) localizado no CT-INFRA 1 no ICENP-UFU, utilizando o equipamento Rancimat (743) de acordo com a norma EN

15751:2016, que consiste em condicionar 3g da amostra à temperatura de 110 °C sob fluxo de ar de 10 L/h, neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação contínua, são formados compostos orgânicos voláteis (radicais livres), dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água deionizada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução, o qual segundo a Resolução nº 30/2016 deve ser superior a 20 horas.

Figura 29. Equipamento Rancimat.



4.3.6 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro modelo Cary 630 da marca Agilent na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} . Foram realizados os espectros do óleo, biodiesel metílico e etílico de Licuri.

4.3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação termogravimétrica das amostras de óleo e seus respectivos biodieseis, com massa de aproximadamente 5,00 mg. A análise foi realizada no equipamento: Shimadzu modelo DTG-60H, no intervalo de temperatura de 30 °C a 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante 50mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do rendimento em massa de óleo

O rendimento em massa de óleos de Licuri foi determinado pela comparação entre a massa de amêndoas submetidas à extração e a massa de óleo obtida após os processos de extração, filtração e secagem.

Foi obtido um rendimento de 48 % de óleo e 2 % de água em relação a massa de amêndoas, bem próximo de 49,2 %, valor encontrado por Crepaldi *et al.* (2001). Tratando-se de um fruto com baixo teor de umidade, não é necessário o pré-aquecimento da amêndoa, podendo extrair diretamente da amêndoa in natura.

O teor de óleo pode ser considerado satisfatório comparando-se aos teores de óleo de outras plantas oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel, como a soja (18%), dendê/palma (22%) algodão (15%) e outros conforme descrito na Figura 30.

Figura 30. Percentuais produtivos comparados de fontes de matéria prima oleógena.

Características de culturas oleaginosas no Brasil.

Espécie	Origem do Óleo	Teor de Óleo (%)	Meses de Colheita / ano	Rendimento (t óleo/ha)
Dendê/Palma	Amêndoa	22,0	12	3,0 - 6,0
Coco	Fruto	55,0 - 60,0	12	1,3 - 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	12	0,1 - 0,3
Girassol	Grão	38,0 - 48,0	3	0,5 - 1,9
Colza/Canola	Grão	40,0 - 48,0	3	0,5 - 0,9
Mamona	Grão	45,0 -50,0	3	0,5 - 0,9
Amendoim	Grão	40,0 - 43,0	3	0,6 - 0,8
Soja	Grão	18,0	3	0,2 - 0,4
Algodão	Grão	15,0	3	0,1 - 0,2

Fonte: Nogueira, L. A. H. et al. Agência Nacional de Energia Elétrica. Adaptado pelo DPA/MAPA

Fonte: disponível em <http://www.biodieselbr.com/i/biodiesel/rendimento-sementes-2.gif>

5.2 Determinação das características físico-químicas do óleo de Licuri

O óleo extraído das amêndoas de Licuri foi submetido a análise de suas características físico-químicas em termos de: densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de água, índice de refração, absorção espectroscópica na região do infravermelho e estabilidade oxidativa. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Características físico-químicas do óleo de Licuri.

Propriedades Físico-Químicas	Unidades	Óleo de Licuri
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	18,32
Densidade Relativa	g cm ⁻³	0,914
Estabilidade Oxidativa	horas	>48
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,856
• Índice de Peróxido	%	0
• Índice de Saponificação	mg KOH g ⁻¹	253,85
Índice de Refração	-	1,451
• Índice de Iodo	g I ₂ . 100 g	15
• Umidade	%	0,07
• Ponto de Fumaça	°C	180
Cor	-	Amarelo Pardo

- Análises fornecidas pela empresa Licuri Brasil

Conforme os resultados da Tabela 2, observa-se que a densidade relativa (0,914 a 25°C) e a viscosidade (18,32 a 40°C), determinadas para o óleo de Licuri, se aproximaram aos valores encontrados para o mesmo óleo (densidade relativa (0,913) e viscosidade cinemática (18,45) a 40° C), conforme o trabalho de Santos (2015). O índice de refração e acidez apresentou respectivamente (1,451) e (0,856) para o óleo de Licuri. O tempo decorrido de análise de indução oxidativa superou as 48 horas, nenhum resultado encontrado na literatura se aproxima do encontrado, confirmando a alta estabilidade oxidativa para o óleo de Licuri. De acordo com a empresa Licuri Brasil, fornecedora do produto, o óleo aparentemente apresenta cor amarelo pardo é isento de peróxido, possui (0,07 %) de umidade, índice de saponificação de (253,85 mg KOH g⁻¹), Índice de Iodo (15 g I₂ 100g) e ponto de fumaça de (180 °C).

Segundo Crepaldi *et al.* (2001), na análise nutricional dos frutos do Licuri, merece destaque o teor de lipídeos (49,2%) e de proteínas (11,5%) da amêndoa e o teor de carboidratos totais (13,2%) da polpa dos frutos.

5.3 Otimização da síntese do biodiesel metílico de Licuri

O Planejamento Fatorial foi aplicado à um conjunto de síntese dos biodieseis, fatorial 2^n , sendo um número de níveis (+) e (-) fixo igual a 2 e n sendo o número de variáveis ou (fatores), n igual a 3. As variáveis são o tempo de reação, porcentagem de catalisador e razão molar óleo:álcool. Assim, realizou-se o fatorial 2^3 , um conjunto de 8 experimentos aleatórios combinando todos os possíveis níveis dos fatores.

Juntamente com o Planejamento Fatorial, utilizou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), este planejamento conta com 4 pontos centrais que são as médias dos níveis aplicados no planejamento fatorial 2^3 , e 8 pontos axiais. O Planejamento Composto Central Rotacional foi aplicado à um conjunto de 18 sínteses de biodieseis metílicos Licuri.

Tabela 3. Variáveis com seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para otimização da síntese de biodiesel metílico de Licuri.

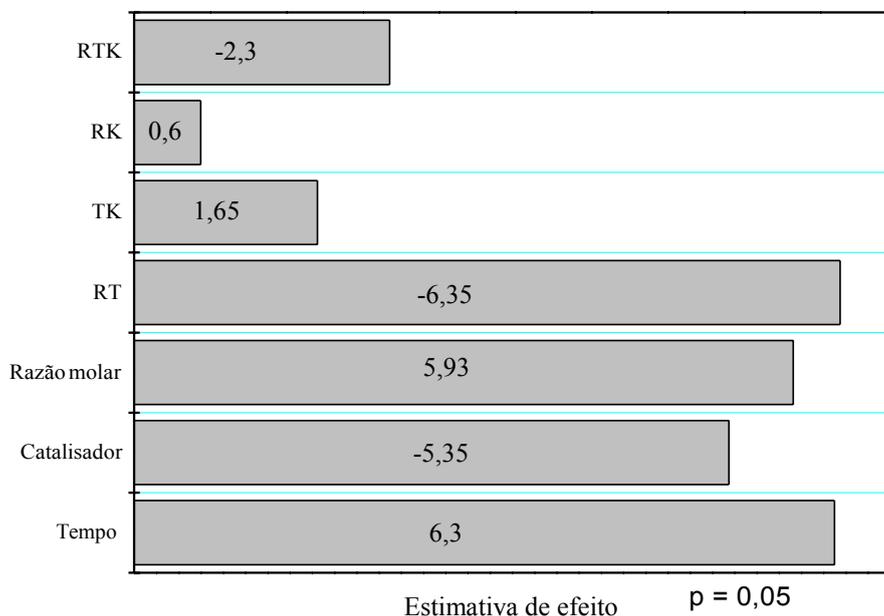
Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Razão óleo:álcool	1:8,65	1:9	1:9,5	1:10	1:10,35
Teor de KOH (%)	0,3	1	2	3	3,7
Tempo de reação (m)	12	40	80	120	148

As variáveis e os níveis estudados para otimização da síntese de biodiesel metílico de Licuri estão apresentados na Tabela 3. Enquanto que na Tabela 4 encontra-se a matriz o planejamento tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel metílico de Licuri.

Tabela 4. Matriz do planejamento composto central rotacional para otimização da síntese de biodiesel metílico de Licuri.

Experimentos	Razão molar	Tempo (min)	Catalisador (%) de massa	Rendimento (%) de massa
1	-	-	-	85,00
2	+	-	-	94,00
3	-	+	-	95,30
4	+	+	-	96,70
5	-	-	+	75,00
6	+	-	+	90,00
7	-	+	+	93,40
8	+	+	+	91,20
9	0	0	0	86,10
10	0	0	0	75,76
11	0	0	0	94,33
12	0	0	0	85,40
13	-1,68	0	0	91,00
14	+1,68	0	0	85,40
15	0	-1,68	0	85,00
16	0	+1,68	0	86,83
17	0	0	-1,68	93,30
18	0	0	+1,68	82,40

Figura 31. Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial fracionado 2^3 que avalia os efeitos de cada variável e suas interações, no rendimento da reação de transesterificação do óleo de Licuri.



Fonte: Autor

Os valores de p maiores e ou iguais a 0,05 indicam que os fatores: tempo, teor de catalisador, razão molar metanol:óleo, e as interações das variáveis são estatisticamente significativos a 95% de confiança. Esses parâmetros foram avaliados em níveis diferentes.

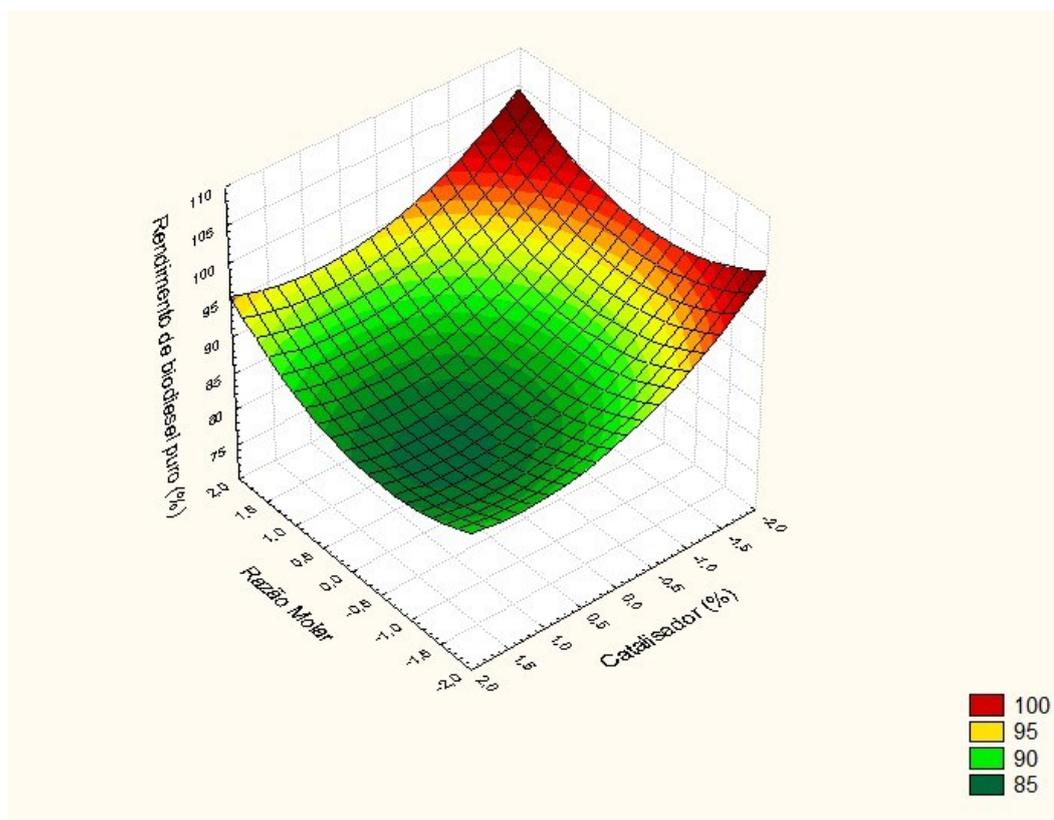
Conforme o gráfico de Pareto visualizado na Figura 31, pode-se verificar que tempo foi a variável que apresentou maior efeito significativo, portanto, deve ser mantida em nível maior para se obter melhor rendimento reacional. A razão molar é a segunda variável de maior efeito, valor próximo a da primeira, alcançando melhor rendimento em nível alto, no entanto, o mesmo fato não foi observado na variável teor de catalisador, ou seja, esta não teve efeito significativo quando em nível alto, pelo contrário, com o aumento e excesso de catalisador a reação resultava em um rendimento menor. Logo, uma porcentagem menor de catalisador produzem melhores rendimento em massa de biodiesel.

5.4 Superfícies de Resposta obtidas a partir do Software Statistica

A Superfície de Resposta foi utilizada para uma melhor visualização das condições mais adequadas que maximizam o rendimento em massa das sínteses, avaliando os fatores que têm maior influência no processo de transesterificação pela rota metílica do óleo de Licuri.

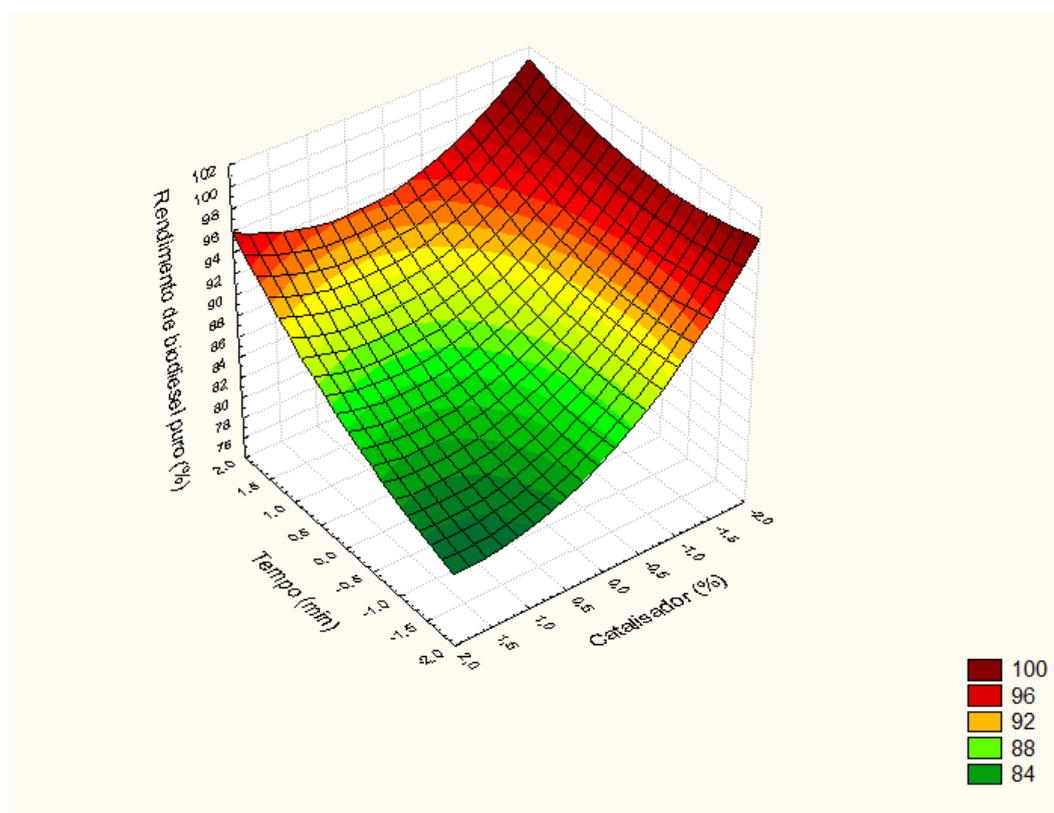
Pela Figura 32, pode se observar que na variável catalisador o maior rendimento está para o nível negativo, o que comprova que o excesso de catalisador tem um efeito negativo, resultando em um menor rendimento. Analisando os níveis favoráveis da razão molar, observa-se que em nível baixo o rendimento é alto, mas em níveis mais positivo o rendimento é maior, reafirmando que com o excesso de álcool a reação se processa em melhores condições, pois a transesterificação é uma reação reversível e com estequiometria de um triglicerídeo para três mols de álcool, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio, garantindo, assim, um maior rendimento dos produtos na reação direta. Fica evidente na Figura 1 que o maior rendimento ocorre em maior nível de razão molar e menores níveis para a porcentagem em massa de catalisador.

Figura 32. Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis razão molar e catalisador (%) tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel puro (%) na análise da reação de transesterificação básica via rota metílica do óleo de Licuri.



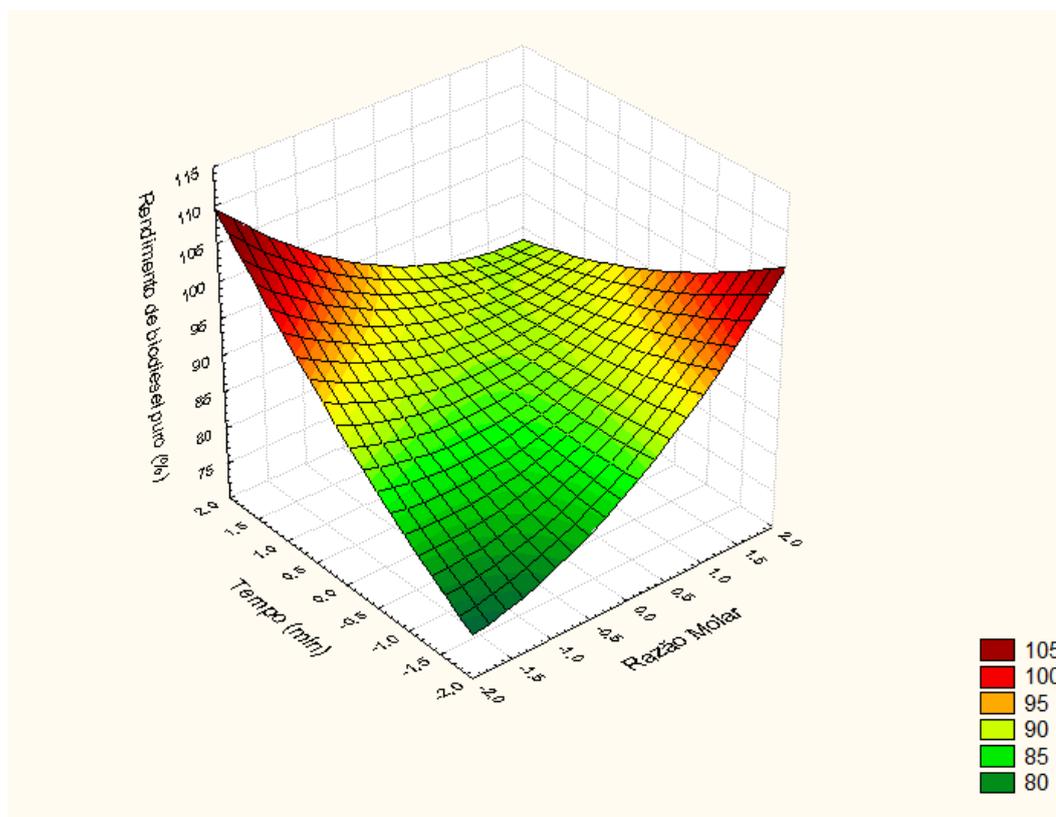
De acordo com a Figura 33, pode se verificar que o catalisador se comporta como descrito anteriormente, o maior rendimento está para o nível negativo, o que comprova que o excesso de catalisador tem um efeito negativo. O tempo é a variável de maior efeito na reação de acordo com o gráfico de Pareto, em níveis baixos apresenta rendimentos satisfatórios, mas inferiores a níveis mais alto de tempo. A superfície de resposta abaixo indica que com maior tempo e menor nível de catalisador, o rendimento é máximo.

Figura 33. Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis tempo e catalisador (%) tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel puro (%) na análise da reação de transesterificação básica via rota metílica do óleo de Licuri.



Na Figura 34, o rendimento de biodiesel é tido a partir do tempo em função da razão molar, pode se constatar que o excesso de álcool pode ser diminuído se este for processado em tempo mais longos de síntese, mas por uma pequena diferença o rendimento continua maior em razão molar alta e tempo de reação mais longos.

Figura 34. Superfície de resposta gerada pelo planejamento composto central para otimização das variáveis tempo e razão molar tendo como resposta o rendimento em massa de biodiesel puro (%) na análise da reação de transesterificação básica via rota metílica do óleo de Licuri.



O estudo estatístico, aplicando Delineamento Composto Central Rotacional aliado a Superfície de Resposta, mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos fatores que exercem maior influência sobre o processo de transesterificação metílica do óleo de Licuri.

O maior rendimento em massa de biodiesel puro foi obtido com a razão óleo:metanol de 1:10, 1 % de KOH e tempo de reação de 120. Nessas condições o biodiesel metílico apresentou um rendimento de 96,7%. As mesmas condições foram mantidas para a síntese etílica, alcançando um rendimento de 91,0%.

5.5 Características físico-químicas dos biodieseis metílico e etílico de Licuri

O biodiesel metílico e etílico de Licuri foi submetido a análise de suas características físico-químicas em termos de: densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de acidez, índice de refração, absorção espectroscópica na região do infravermelho e estabilidade oxidativa. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 1. Resultados dos valores das características determinadas para o biodiesel metílico e etílico de Licuri.

Propriedades	Unidades	BML	BEL	Limite ANP
Físico-Químicas				
Densidade Relativa	g cm^{-3}	0,860	0,871	
Índice de Acidez	mg KOH g^{-1}	0,41	0,36	Máx. 0,5
Viscosidade Cinemática	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	2,04	2,70	3,0-5,0
Estabilidade Oxidativa	horas	23,47	7,57	8,00

Conforme os resultados obtidos para as determinações das características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de Licuri, observou-se que, a densidade relativa do éster metílico e etílico, respectivamente, 0,860 e 0,871 g cm^{-3} a 25°C, e a viscosidade, 2,04 e 2,70 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ a 40°C. O valor do índice de refração 1,467, o valor de índice de refração não é uma especificação ainda exigida para biodiesel, mas fica neste trabalho o dado para recomendação futura. O valor de índice de acidez para os biodieseis metílico e etílico 041 e 0,36 mg de KOH g^{-1} do biodiesel, respectivamente.

5.6 Espectroscopia na região do infravermelho.

As análises de espectrometria de absorção na região do infravermelho foram realizadas com o óleo de Licuri e seus respectivos ésteres metílico e etílico, para a verificação de suas respectivas absorções e bandas características. A Figura 35, 36 e 37 apresentam, os espectros de absorção na região do infravermelho para o óleo de Licuri, biodiesel metílico e etílico de Licuri. Nesses espectros, na região próxima a 3000 cm^{-1} , pode-se notar a existência de três bandas relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico para a ligação C-H de grupos metílicos ($\nu_s\text{C-H}$ e $\nu_{as}\text{C-H}$) (2850-2960 cm^{-1}) e estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H em grupos olefínicos ($\nu_s\text{C-H}_{olef}$ e $\nu_{as}\text{C-H}_{olef}$) (3000-3015 cm^{-1}). A banda intensa em 1750

cm^{-1} é tipicamente atribuída ao estiramento da ligação C=O em ésteres. As absorções próximas a 750 cm^{-1} estão relacionadas às deformações angulares fora do plano referente a grupamentos C=C-H. Essas frequências apresentam uma banda próxima a 720 cm^{-1} . Ainda pode ser observada a presença de banda de absorção axial de C-O entre 1170 e 1200 cm^{-1} .

Os resultados obtidos para os espectros de absorção do biodiesel metílico e etílico de Licuri estão apresentados na Figura 36 e 37 os quais estão sendo comparados às absorções de seu respectivo óleo. No espectro do biodiesel metílico de Licuri observam-se além das mesmas absorções de seu respectivo óleo, três outras absorções para o biodiesel, as quais podem ser evidenciadas por três bandas características das vibrações de deformação axial C-O nas regiões próximas a 1.240 cm^{-1} , 1.200 cm^{-1} e 1.150 cm^{-1} , características dos ésteres metílicos de Licuri.

Figura 35. Espectro de infravermelho do óleo de Licuri.

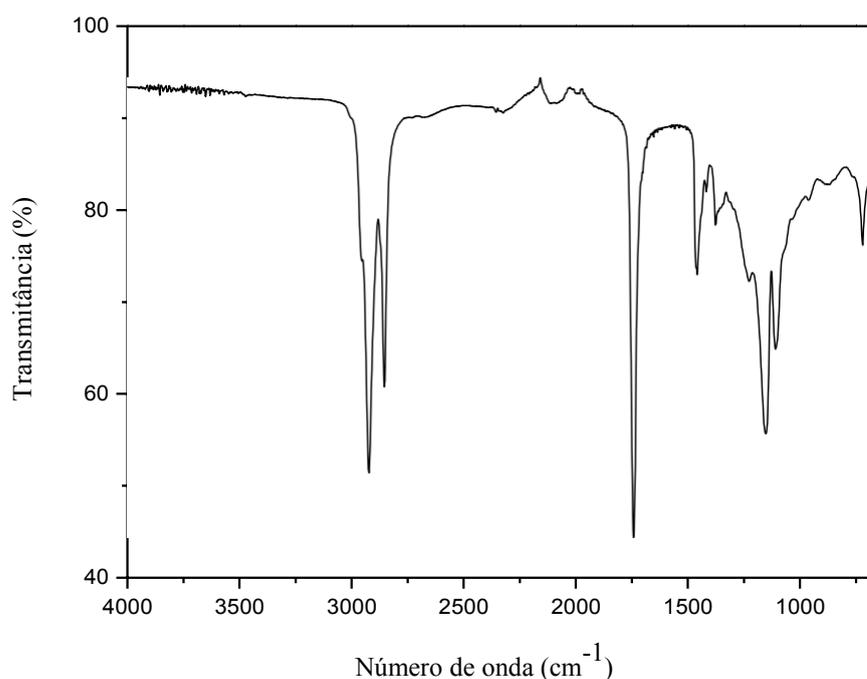


Figura 36. Espectro de infravermelho do Biodiesel metílico de Licuri.

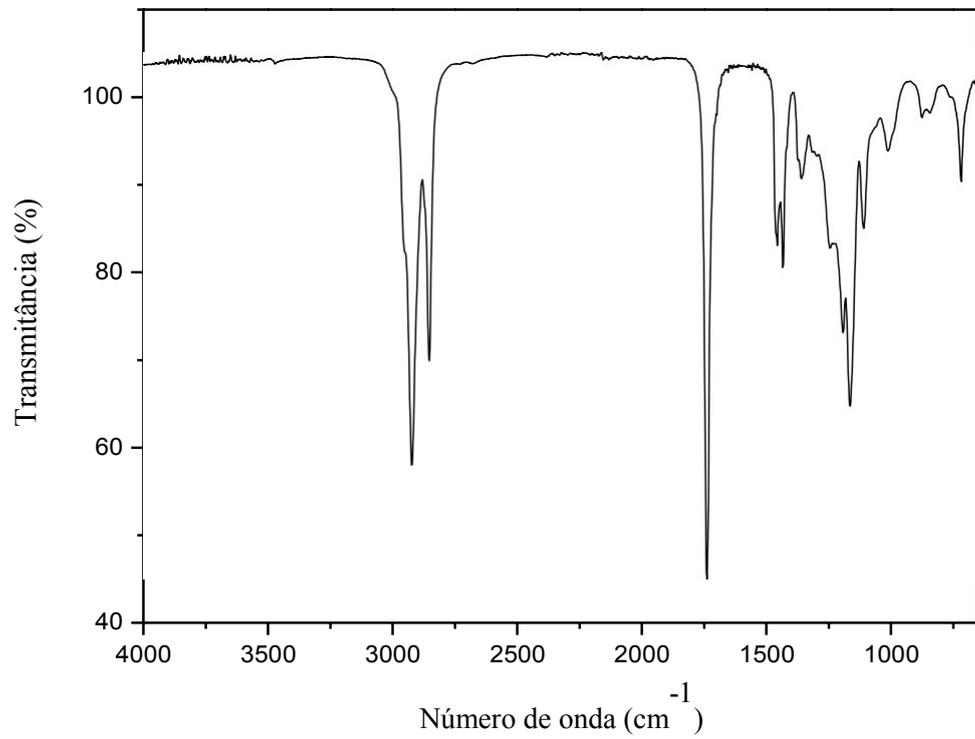
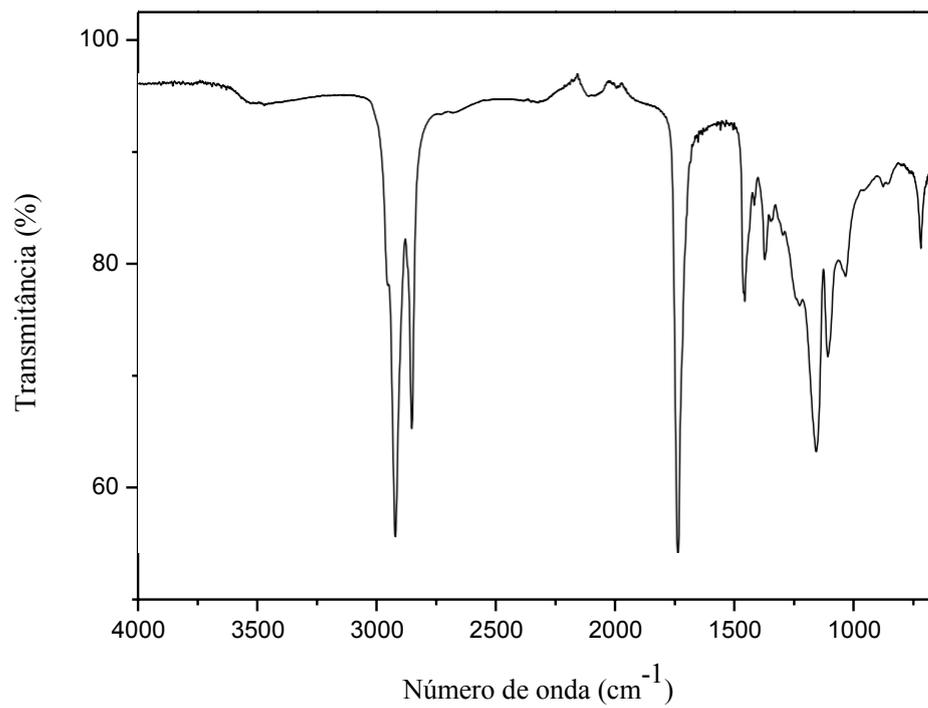


Figura 37. Espectro de infravermelho do Biodiesel etílico de Licuri.



5.7 Porcentagem relativa do teor de ácidos graxos do óleo e ésteres total de biodieseis metílico e etílico

A Tabela 6 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de licuri a partir da cromatografia gasosa fornecida pela empresa Licuri Brasil. Os resultados implicam em 87,22 % da sua composição formada por ácidos graxos saturados, o que comprova teoricamente sua alta estabilidade oxidativa, e 12,78 % de ácidos graxos insaturados, sendo 10,23% mono-insaturados e 2,55% poli-insaturados.

Tabela 6. Percentuais de ácidos graxos do óleo de Licuri.

Nº de átomos de carbono: Nº de insaturações	Ácidos Graxos	Massa Molar	%
C 08:0	Ácido Caprílico	144,21	12,51
C 10:0	Ácido Cáprico	172,26	6,95
C 12:0	Ácido Láurico	200,31	43,83
C 14:0	Ácido Mirístico	228,37	14,25
C 16:0	Ácido Palmítico	256,42	6,31
C 18:0	Ácido Esteárico	284,47	3,37
C 18:1 (9)	Ácido Oléico	282,46	10,23
C 18:2 (9,12)	Ácido Linoléico	280,00	2,55

Fonte: Empresa Licuri Brasil

Ainda, pode-se afirmar que seus compostos majoritários são o ácido láurico e mirístico, representando mais de 58,08 % da composição do óleo. Dessa maneira, somando ainda os outros componentes com cadeias de 8 a 16 carbonos (excluindo os ácidos graxos C18 saturados e insaturados), o óleo de Licuri apresenta 83,85 % de sua composição dentro da faixa do querosene fóssil, estando entre as fontes com maior porcentagem se comparado com a composição das demais fontes oleaginosas, apresentando-se como um potencial precursor para produção de bioquerosene de aviação.

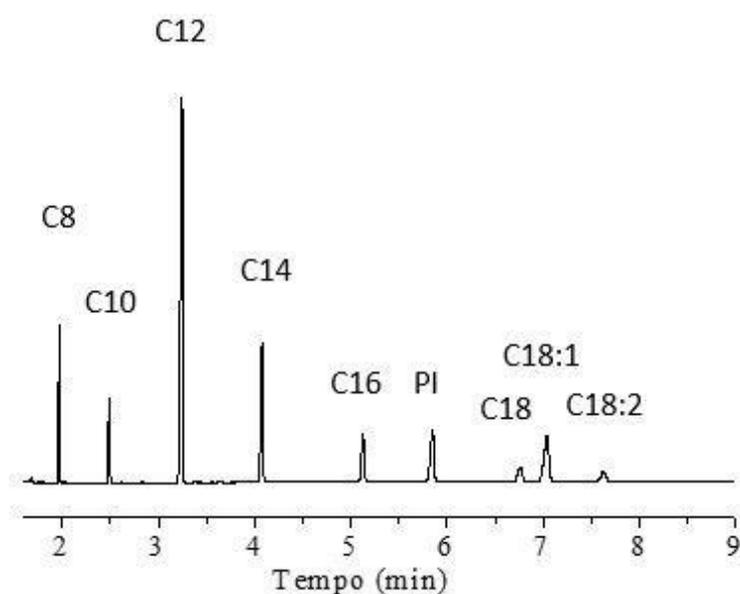
IHA *et al.* (2014) conseguiram obter 90% de ácidos graxos saturados, 7% mono-insaturado e 3% poli-saturado, chegando a 88% de ácidos graxos com a cadeia carbônica na faixa da composição parafínica da querosene fóssil.

Ácidos graxos provenientes de óleo de cocos e babaçu são os mais promissores para produção de bioquerosene de aviação, Segundo Lima *et al.*, o óleo de babaçu apresenta 86 % de ácidos graxos saturados, 14 % mono-insaturado, 2% poli-insaturado e 80% de ácidos graxos referentes a faixa da cadeia carbônica do querosene.

Por esta razão, várias pesquisas e testes de voo têm sido realizados com bioquerosene obtido do babaçu e coco, os quais possuem composição majoritária de ácido láurico (C12:0), (BRASIL, 2013). De acordo com SALLES *et al.* (2010), o ácido graxo de maior concentração no óleo de licuri é o ácido láurico (C12:0). Logo, o licuri apresenta-se como possível fonte de matéria-prima para produção de bioquerosene.

A Figura 38 representa o cromatograma do biodiesel metílico de licuri, apresentando nove picos de ácidos graxos, percebe-se que de acordo com os resultados de SALLES *et al.* (2010) e IHA *et al.* (2014) o cromatograma apresenta oito picos, por comparação e sobreposição da análise com o cromatograma etílico e os resultados dos respectivos trabalho citados, nota que o pico em aproximadamente 6 minutos é o padrão interno (PI).

Figura 38. Cromatograma do biodiesel metílico de Licuri.



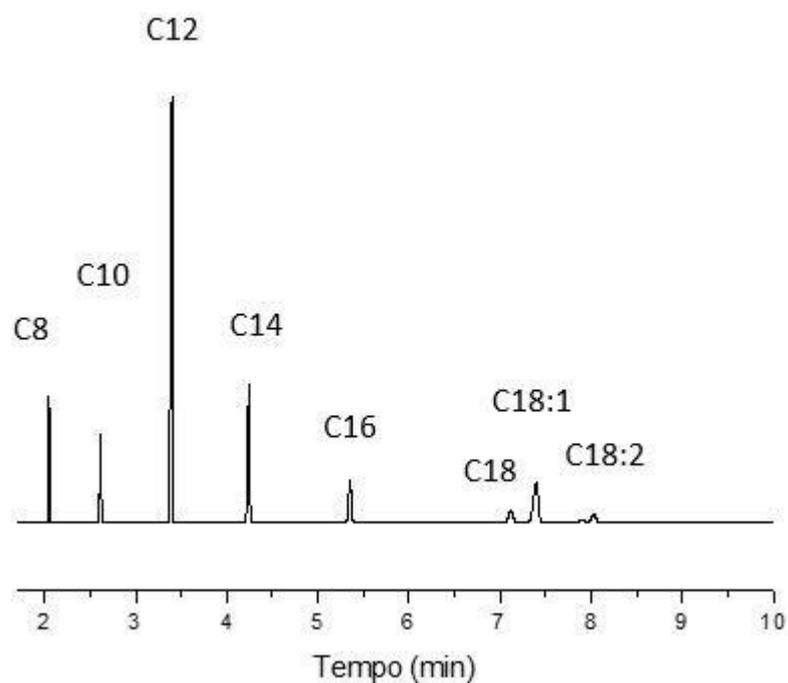
A Tabela 7 representa os percentuais relativos calculados a partir da área dos oito picos dos ésteres metílicos derivados dos ácidos graxos do óleo de licuri.

Tabela 7. Percentuais relativo de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de Licuri.

Nº de átomos de carbono: Nº de insaturações	Ésteres de ácidos Graxos	Massa Molar	%
C 08:0	Caprílato de metila	144,21	9,07
C 10:0	Caprato de metila	172,26	6,13
C 12:0	Laurato de metila	200,31	43,76
C 14:0	Miristato de metila	228,37	14,70
C 16:0	Palmitato de metila	256,42	7,06
C 18:0	Esterearato de metila	284,47	3,72
C 18:1 (9)	Oleato de metila	282,46	12,61
C 18:2 (9,12)	Linoleato de metila	280,00	2,88

O biodiesel metílico de Licuri é constituído de 84,44% de ésteres saturados, mais do que os 80,29% encontrado por SANTOS (2015), de acordo com os percentuais relativos, 12,61% são mono-insaturados e 2,88% poli-saturados, apresentando 80,72% de ésteres na sua composição referente faixa das cadeias carbônicas de querosene, apresentando grande potencial para aplicação do processo de desoxigenação catalítica, que conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados, existem duas possíveis rotas reacionais: a descarboxilação, gerando hidrocarbonetos parafínicos, e a descarbonilação, a qual produz olefinas (QUIRINO, 2006; FORD *et al.*, 2012).

A Figura 39 apresenta o cromatograma do biodiesel etílico de licuri, o qual apresenta oito picos de ésteres de ácidos graxos proveniente do óleo de licuri, o biodiesel demonstrou alto grau de pureza, visto que nenhum outro componente está presente na composição da mistura.

Figura 39. Cromatograma do biodiesel etílico de Licuri.

A Tabela 8 representa os percentuais relativos calculados a partir da área dos oito picos dos ésteres etílicos derivados dos ácidos graxos do óleo de Licuri.

Tabela 8. Percentuais relativos de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de Licuri.

Nº de átomos de carbono: Nº de insaturações	Ésteres de ácidos Graxos	Massa Molar	%
C 08:0	Caprílato de etila	144,21	8,45
C 10:0	Caprato de etila	172,26	7,00
C 12:0	Laurato de etila	200,31	47,07
C 14:0	Miristato de etila	228,37	15,02
C 16:0	Palmitato de etila	256,42	6,69
C 18:0	Esterearato de etila	312,53	3,38
C 18:1 (9)	Oleato de etila	282,46	11,17
C 18:2 (9,12)	Linoleato de etila	280,00	1,20

O biodiesel etílico de licuri detêm de 87,51% de ésteres saturados, de acordo com os percentuais relativos, 11,17% são mono-insaturados e 1,20% poli-saturados, apresentando

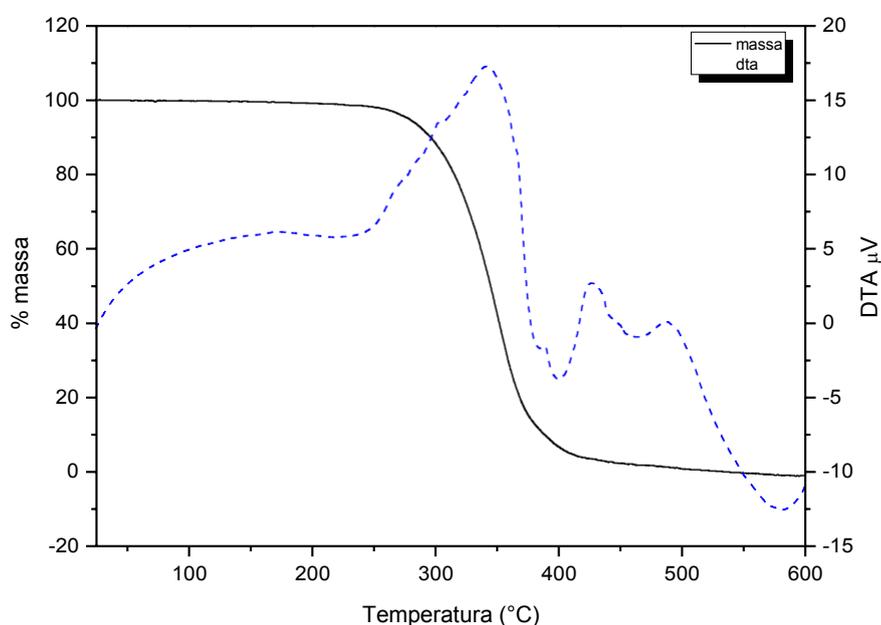
84,23% de ésteres na sua composição referente faixa das cadeias carbônicas do querosene fóssil.

5.8 Análise Termogravimétrica

A avaliação do comportamento térmico do óleo da amêndoa de Licuri e dos seus respectivos biodieseis foi realizada utilizando-se as técnicas análises térmicas de TGA/DTA, afim de, determinar as estabilidades térmicas das amostras.

Observa-se, por meio das curvas DTA, a sequência de eventos exotérmicos relacionados com as etapas da termodegradação das amostras registradas nas curvas TGA, onde o óleo de Licuri apresenta estabilidade térmica, até aproximadamente 308,5 °C, a partir desta temperatura, observa-se o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até 376,2 °C, com perda de 95,0% da massa inicial da amostra. Acima de 376,2 °C, a degradação é lenta com perda de massa igual 5,0%, atribuída à decomposição térmica dos compostos polimerizados durante o aquecimento da amostra.

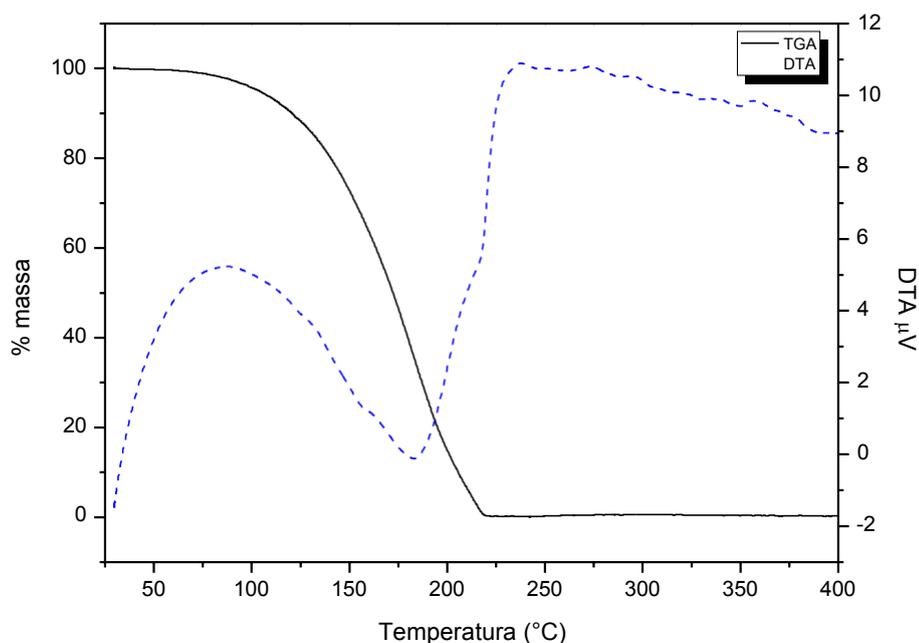
Figura 40. Curvas de TGA/DTA óleo da amêndoa Licuri.



As curvas TGA/DTA do biodiesel metílico de Licuri Figura 41, apresentaram uma única etapa de perda de massa. Para o biodiesel metílico no intervalo de 135,8 a 208,5 °C com perda de 100% da massa inicial, evidenciando que a transesterificação e a

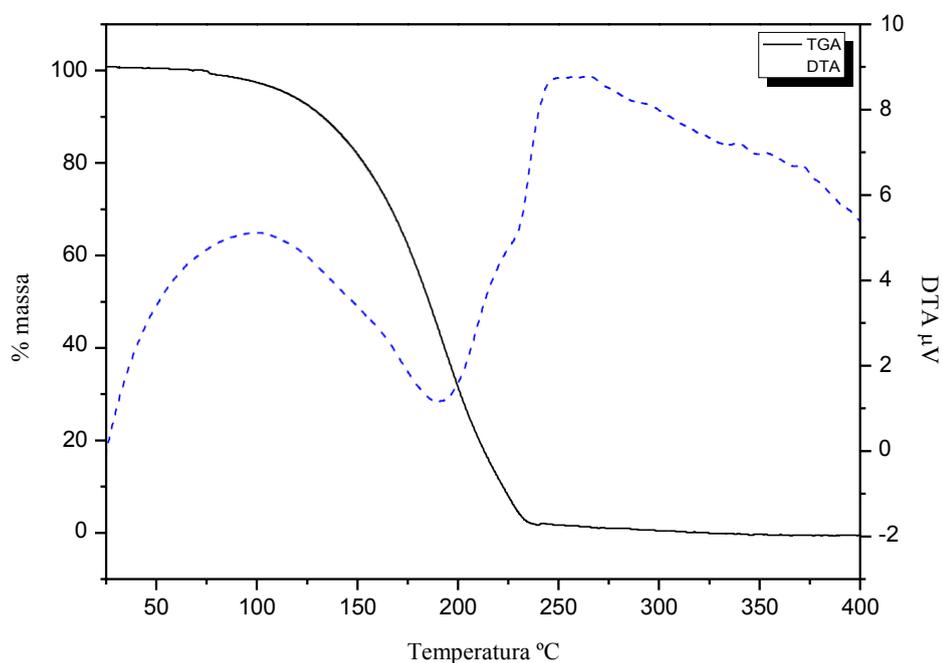
purificação foi completa, pois, não apresenta continuidade e segundo estágio da decomposição decorrente de ácidos graxos livres e glicerina.

Figura 41. Curvas de TGA/DTA biodiesel metílico de Licuri.



Para o biodiesel etílico Figura 42 no intervalo de 141,6 a 221,8 °C com perda de massa 97,0%, a partir de 221,8 °C, a degradação é lenta com perda do restante da massa 3,0%, sendo as mesmas atribuídas ao processo de decomposição térmica dos compostos polimerizados durante o aquecimento da amostra, a curva. Ao comparar a fase inicial de degradação dos biodieseis, observa-se que o biodiesel metílico tem menor estabilidade térmica, menor ponto de combustão se comparado com o etílico, esta pequena diferença se dá em razão dos diferentes álcoois utilizado na síntese.

Figura 42. Curvas de TGA/DTA biodiesel etílico de Licuri.



5.9 Estabilidade oxidativa do óleo de Licuri e seus respectivos biodieseis

As determinações para a estabilidade oxidativa do óleo de Licuri e seus biodieseis metílico e etílico, foram realizadas sem a adição de antioxidantes, refletindo a capacidade dos mesmos para sofrerem degradações em ambientes de elevada concentração de oxigênio.

Em relação à estabilidade oxidativa dos produtos, o óleo de Licuri apresentou mais de 48 horas de estabilidade sob condições oxidativas de análise no Rancimat, porém não houve a detecção de aumento significativo da condutividade no sistema pela presença de ácidos orgânicos gerados da oxidação, o elevado tempo de indução pode ser consequência de substâncias naturais antioxidantes presentes no óleo, evidenciando excelentes propriedades antioxidantes, o que também justifica mais de 87,22% da sua composição ser de ácidos graxos saturados.

Os ensaios experimentais realizados para a determinação da estabilidade oxidativa do óleo e seus respectivos biodieseis pelo processo Rancimat estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Tempos de indução para o óleo, biodiesel metílico e etílico de Licuri após serem submetidos ao processo de indução oxidativa.

Descrição	Tempo de Indução (h)	Referência (h)
Óleo de Licuri	>48	Araújo (2014) 71,3
Biodiesel etílico de Licuri	7,57	EM-14214 ANP-07/2008 (110°C) >8
Biodiesel metílico de Licuri	23,46	EM-14214 ANP-07/2008 (110°C) >8

O biodiesel metílico apresentou 23,46 horas de indução oxidativa, valores dentro das especificações, e o biodiesel etílico apresentou apenas 7 horas, ficando abaixo do tempo mínimo estabelecido pelas normas de qualidade do biodiesel. Geralmente biodieseis etílicos apresentam menor estabilidade se comparado com o metílico, entretanto, os biodieseis analisado é o B100 e não a mistura em diesel conforme o teor comercializado atualmente para motores a combustão.

Figura 1. Tempo de indução oxidativa do biodiesel metílico de Licuri.

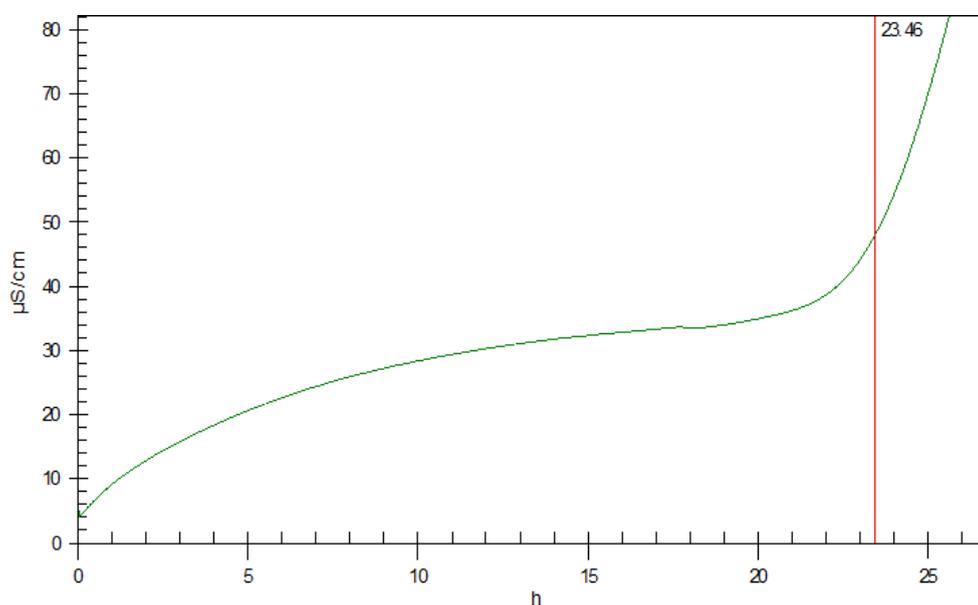
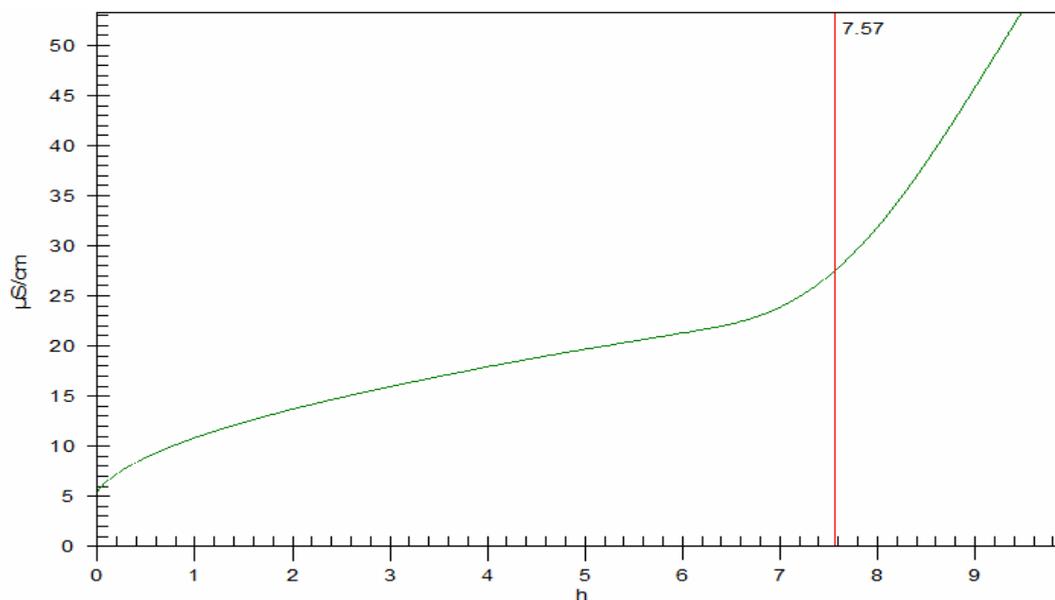


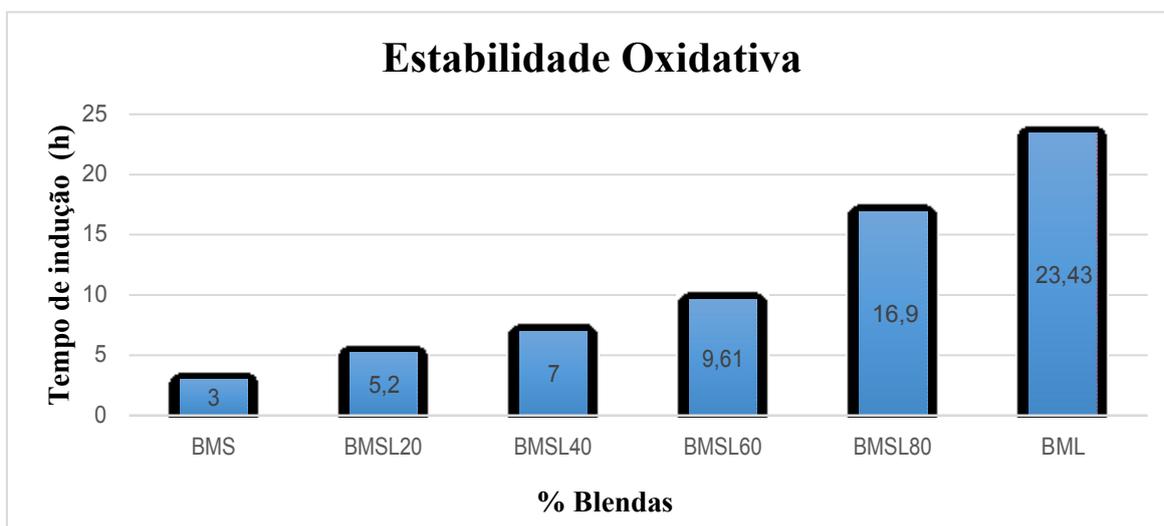
Figura 44. Tempo de indução oxidativa do biodiesel etílico de Licuri.



6 Melhoramento da Estabilidade oxidativa do biodiesel de soja a partir da adição do biodiesel metílico de Licuri como aditivo na mistura.

O biodiesel (ésteres) metílico de Licuri (BML) foi adicionado em blendas com biodiesel metílico de soja (BMS) para o aumento da estabilidade oxidativa, esperando que ocorra aumento do tempo de indução em Rancimat do biodiesel de soja e suas respectivas blendas, visto que o BML apresenta alta estabilidade e o BMS sendo o principal biodiesel fabricado e comercializado em grande escala no país apresenta curto período de indução oxidativa, ou seja, baixa estabilidade. As blendas de biodiesel metílico de soja e licuri (BSL) foram submetidas ao método do rancimat e os resultados estão representados na Figura 45.

Figura 45. Evolução da estabilidade oxidativa do BMS com adição do BML em suas blendas BSLs pela Norma EN 14112.



O gráfico acima exibe a diferença entre o tempo de indução do biodiesel de soja e licuri puro. Observando que o tempo de indução aumentou proporcionalmente a medida que aumenta a porcentagem de biodiesel de Licuri adicionado nas blendas (BSLx), o que é esperado devido ao fato de que o biodiesel de Licuri apresenta uma alta porcentagem de ésteres de ácidos graxos saturados, em torno de (84,44%). Comprovando, assim, a melhora da qualidade do biodiesel comercializado quando misturado ao biodiesel de Licuri.

De acordo com o trabalho de SANTOS (2011), o biodiesel metílico de soja (BMS) possui 57,65% de ésteres de ácidos graxos poli-insaturados o que justifica seu alto índice de oxidação, enquanto que o biodiesel metílico de Licuri (BML) apresenta apenas 2,88%, justificando sua alta estabilidade oxidativa.

Em vista da alta estabilidade dos ésteres metílicos derivados do óleo de Licuri, este foi adicionado e testado como aditivo em biodiesel metílico de soja de baixa estabilidade oxidativa, afim de, aumentar o tempo de indução a oxidação do biodiesel de soja, conferindo ao biocombustível maior qualidade, durabilidade e tempo de estocagem, já que em 2016 a ANP registrou que 79,64% da produção e comercialização de biodiesel em todo país se faz a partir do óleo de soja.

6 CONCLUSÕES

As amêndoas de Licuri superou o percentual lipídico de inúmeras oleaginosas convencionais na produção de biodiesel. O óleo apresentou alta qualidade e estabilidade oxidativa. A catálise básica demonstrou-se satisfatória em termos de rendimento final. As características físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de Licuri avaliadas foram consideradas satisfatórias frente aos padrões de especificações exigidas para o biodiesel. O planejamento fatorial foi uma importante ferramenta para diminuir o tempo de pesquisa, desperdício de reagentes e, conseqüentemente custos operacionais.

O Delineamento Composto Central Rotacional aliado a Superfície de Resposta, mostraram ser uma eficiente ferramenta para avaliação dos fatores que exercem maior influência sobre o processo de transesterificação metílica do óleo de Licuri.

A partir da Superfície de Resposta, enfatizando as interações entre as variáveis, o maior rendimento em massa de biodiesel puro foi obtido com a razão óleo:metano e óleo:etanol de 1:10, 1 % de KOH e tempo de reação de 120 minutos. Nessas condições o biodiesel metílico e etílico apresentaram um rendimento de 96,7% e 91%.

Conclui-se que as sínteses com os dois álcoois se mostraram satisfatoriamente viáveis para a produção de biodiesel a partir do óleo de licuri. Esta fonte estava em conformidade com as especificações atuais da resolução ANP nº 30/2014. Licuri provou ser uma planta oleaginosa promissora para a produção de biodiesel no país, futura opções como aditivo e bioquerosene de aviação, visando o desenvolvimento econômico e a agricultura familiar, principalmente no nordeste do país, região com maior concentração da palmeira, desenvolvendo energia sustentável e gerando um impacto econômico, ambiental e social positivo na região.

Os resultados do presente trabalho foram apresentados em congressos regionais e internacionais de química, além da submissão para publicação em periódicos nacionais e internacionais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALVARADO, J. D. Propriedades físicas de frutas. IV: Difusividad y conductividad térmica efectiva de pulpas. **Latin American Applied Research**, Ambato, v. 24, n.1, p.41- 47, 2001.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014**. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45--2014> >. Acesso em: 15 maio. 2018.

Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2008-2018.

ANTONIASSI, R., Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA),19: 353-380.

AOCS; Association of Official Analytical Chemists - official Methods of Analysis, AOCS: Champaign, **2004**.

ARAÚJO P.H. M. Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*). 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

ASTM D 445-17a, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). American Society for Testing and Materials, 1996.

BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas: Editora UNICAMP, 1995.

BATISTA, A. C. F.; OLIVEIRA, M. F.; SILVA, T. A.; ASSUNCAO, R. M. N.; VIEIRA, A.T. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.): Production and thermogravimetric studies. Fuel (Guildford), v. 136, p. 10-18, **2014**.

BATISTA, A.C.F. *et al.*; Caracterização físico- química do biodiesel de pequi (*Caryocar brasiliensis*) / Characterisation physical chemistry of biodiesel of pequi (*Caryocar brasiliensis*). Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas, v. 7, p. 23-26, **2013**.

BATISTA, A. C. F.; Souza Rodrigues, Hugo ; Pereira, Nilson Roberto ; Hernandez-Terrones, Manuel Gonzalo ; Vieira, Andressa Tironi ; Oliveira, Marcelo Firmino . Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 48, p. 13-16, **2012**.

BERGMANN, J. C et al. "Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks." *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Brasília*, v.21, p. 411-420, Elsevier, mai. 2013.

Brasil começa a usar B10. Disponível em: www.ubrabilio.com.br/2018/03/01/brasil-comeca-a-usar-b10/. Acesso em: 29 mar. 2018.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP nº 20, de 24.06.2013. Regulamenta as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos e suas misturas com o Querosene de Aviação (QAV-1). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de junho de 2013.

CAMBUIM A. R. G. Determinação da viabilidade de obtenção de biodiesel metílico de óleos extraídos de sementes de "TINGUI" (*Moronia pubescens*). 2016. Monografia (Graduação em Química) – Laboratório de Energias Renováveis, Materiais e catalises, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

CAVALCANTE, R. M. Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. Dissertação de mestrado, UFRJ, 2010.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 207p, 2010.

CREPALDI, I. C.; MURADIAN, L. B. de. A.; RIOS, M. D. G.; CAMARGO PENTEADO, M. de.V. C.; SALATINO, A. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). *Revista Brasileira de Botânica*. v.24 n. 2. Sao Paulo, 2001.

ECKEY, E.W. Esterification and Interesterification. *Journal of the American Oil Chemical Society*, v. 33, n. 11, p. 575-579, 1956.

FORD, J. P.; IMMER J. G.; LAMB, H. H. Palladium Catalysts for Fatty Acid Deoxygenation: Influence of the Support and Fatty Acid Chain Length on Decarboxylation Kinetics. **Top Catal.** 55:175–84, 2012.

FRANK, J.; GEIL, J. V.; FREASO, R. Automatic determination of oxidation stability of oil and fat products. *Food Technology*, v. 36, n. 6, p. 71-76, 1982.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa de Biomas e de Vegetação do Brasil**. Acesso em: 10/06/2018. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>.2004.

IHA O. K et al. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. *Industrial Crops and Products*. v. 62, p. 318–322, 2014.

ISLAM, A. K. M. A et al. *Jatropha curcas* L.: A Future Energy Crop with Enormous Potential. In: HAKEEM , Khalid Rehman; JAWAID, Mohammad; RASHID, Umer. **Biomass and Bioenergy**. 1.ed. India: Springer. 2014. Cap.2, p. 31-53.

KILL, L. H. P. Caatinga: Patrimônio Brasileiro ameaçado. Disponível em: <http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=81&pg=1&n=2>. 2002. 2p. Acesso em: [15/02/2018].

KNOTHE, G.; GERPEN, V. J.; KRAHL, J.; RAMOS, J. P.; Tradução. Manual do Biodiesel São Paulo: Edgar Blucher, 2006. Pg. 6 The Biodiesel Handbook. Pg. 5-9.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

Lima, J.R.O et al. 2007. Biodiesel de babac, (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Quím. Nova* 30, 600–603.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Editora Platarum, Nova Odessa, São Paulo, p.287. 1992.

MACHADO, S.A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MATOS, J. R.; FELSNER, M. L. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. *Associação Brasileira de Química*, v. 47, 1998.

MONTGOMERY, D. C. *Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade*, 4ª Edição, Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo. Varela, 1998. 144 p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2002. p. 300-324.

NAWAR, W. W. Lipids. In FENNEMA, O. R. *Food Chemistry*, 2nd, New York: Marcel Dekker, p. 176, 1985.

NOBLICK, L. R. Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas. Simposio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional, **Brasília, DF**, EMBRAPA, p.99-115. 1986.

OLIVERA, M. F. ; VIEIRA, A T ; BATISTA, A. C. F. ; RODRIGUES, H. S. ; STRADIOTTO, N. R. . A simple and fast method for production and characterization of methyl and ethyl biodiesels from tucum oil via alkaline route. *Journal of Biomedicine and Biotechnology (Print)*, v. 2011, p. 238474, 2011.

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. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Ano 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em 15 jun. 2018.

PINTO, F. V (2017, fevereiro). Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel, p. 10.

PIGHINELLI, A. L. M. T. Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para a produção de biodiesel via catálise básica. Campinas, 2007. 93 f. Dissertação - (Mestrado em Engenharia Agrícola), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

PORTELA, F. M.; BATISTA, A. C. F.; TERRONES, M. H.; VIEIRA, A. T.; DE OLIVEIRA, M. F. Assessing the Potential of Producing Methylic Biodiesel from Jatropha Oil. **Journal of Biofuels**, v. 2, p. 64-70, 2011.

QUIRINO R.L. Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja. **Dissertação de Mestrado**. UnB - Brasília, 2006.

RAMADHAS, A.; JAYARAJ, S.; MURALLEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, v. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, p.194. 2004.

RODRIGUES, M. et al. Francisco. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos, Campinas: Editora Casa do Pão, 2º Edição, 2009.

SALLES, K. T. S. et al. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. *Industrial Crops and Products*. v. 32, p. 518–521, 2010.

SALLES, K.T.S.L. et al. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**. 32: 518–21, 2010;

SANTOS, J. A. R. **Avaliação das propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri (*Syagrus coronata*) e das blendas (licuri/soja)**. 2011. 42 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANTOS R. A. Síntese de ésteres etílicos e metílico a partir do óleo de coco Licuri (*Syagrus coronata*). 2015. Monografia (Graduação em Química) – Laboratório de Energias Renováveis, Materiais e catálises, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais.

SINGH, J., BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of Food Engineering*, v.43, p.75-82, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 32, p. 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triacilglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleoquímica. *Quim. Nova*. V. 30, p. 667-676, 2007.

TORRES, E. P.; AROUCHA, L.; AROUCHA, M. L. Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do Licuri. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza. 2013. p 16.

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

WALL B. K. B, Sharma M. P (2005) Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renew Sust Energy Rev* 9:363–378.