



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



ALLANNA CRISTINA ALVES DE ARAÚJO

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÓLEO DO
BURITI (*Mauritia flexuosa*)**

ITUIUTABA

2019

ALLANNA CRISTINA ALVES DE ARAÚJO

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÓLEO DO
BURITI (*Mauritia flexuosa*)**

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

ITUIUTABA

2019

ALLANNA CRISTINA ALVES DE ARAÚJO

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ÓLEO DO
BURITI (*Mauritia flexuosa*)**

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.

DATA DA APROVAÇÃO: 11/ 12/ 2019

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria

Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Andréia, meu exemplo de força e superação, pelo incentivo, compreensão, dedicação total e, acima de tudo, por todo amor e carinho dados a mim. Por sempre acreditar no meu potencial, me fazendo sentir mais inteligente do que realmente sou.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus Jeová, por me abençoar, me guiar e me proporcionar a oportunidade de conhecer e conviver com pessoas maravilhosas, que me ajudaram imensamente durante este ciclo a continuar colocando o Reino de Deus em primeiro lugar na minha vida.

Ao meu orientador, Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash), por toda a orientação, conselhos, paciência, respeito, amizade, experiências e conhecimentos compartilhados dentro e fora de nossa pesquisa.

À todos os professores do ICENP-UFU que fizeram parte da construção do meu conhecimento, os quais tenho um profundo respeito e admiração como professores, e gratidão pelas relações construídas. Meu muito obrigado!

Aos meus amigos e colegas de classe: Ana, Diego, Ellen, Felipe, Jonathan, Letícia, Naiara e Renan. Meu muito obrigada pelos laços e amizade construídos, por fazerem meus dias mais felizes e pelo apoio permanente, fundamentais para toda minha jornada acadêmica. Sou extremamente grata pela presença de todos em minha vida.

Ao David, pelo companheirismo, amizade, apoio incondicional e, sobretudo, pelo amor genuíno. Por vibrar com cada pequena conquista alcançada por mim.

Ao Anízio, pelo auxílio e prontidão em ajudar sempre que necessário, desempenhando o papel de um coorientador, o qual tenho profunda admiração como docente e Ser Humano.

Ao Mateus, por toda a disponibilidade e paciência em me ensinar a dar os primeiros passos na pesquisa, pelos inúmeros conhecimentos passados e por toda a contribuição e revisão deste trabalho.

À Andressa Tironi, pelo apoio e disponibilidade ao longo de toda a pesquisa.

Aos técnicos por todo suporte à pesquisa e ensino.

À FAPEMIG, pela bolsa e à FINEP pelo projeto CT INFRA I – 2007, do Campus do Pontal e pela infraestrutura.

“ Uma vida boa é aquela inspirada pelo amor e guiada pelo conhecimento. ”

- Bertrand Russel

RESUMO

A exigência energética mundial tem aumentado cada vez mais com o passar dos anos, sendo que as maiores fontes de energia no mundo, para diversos segmentos, ainda são provenientes de combustíveis fósseis. Tais combustíveis têm acarretado em desastres ambientais e grave poluição atmosférica, resultando em uma péssima qualidade do ar. Diferentemente de outros países, nos quais os combustíveis fósseis são utilizados principalmente para a geração de energia elétrica, no Brasil o principal consumo se dá através dos transportes, sendo o diesel mineral o combustível mais consumido. Posto isso, faz-se necessário a produção de um combustível renovável e menos poluente, como o biodiesel, para a substituição parcial ou total do diesel. O presente trabalho teve como objetivo otimizar as condições de obtenção do biodiesel a partir do óleo do Buriti, palmeira de maior ocorrência no Brasil, afim de alcançar melhor rendimento de conversão, otimizar o uso de reagentes e melhorar suas características físico-químicas. A escolha do óleo do Buriti visou explorar o potencial desta palmeira como mais uma oleaginosa na produção de biodiesel, buscando a diversificação das matérias primas utilizadas para produzi-lo e a promoção e desenvolvimento de agricultores familiares beneficiados com seu uso nas regiões Norte, Nordeste e Semiárido. A partir do óleo de Buriti, realizou-se a otimização da reação de transesterificação, por catálise homogênea alcalina, tendo como catalisador o KOH, obtendo-se ésteres metílicos e etílicos. Para os ésteres metílicos, a melhor condição reacional foi obtida com uma razão molar óleo: metanol de 1:10, 3 % de catalisador e tempo reacional de 40 min, apresentando um teor de ésteres de 98,82 %. Em se tratando dos ésteres etílicos, o maior rendimento em porcentagem de ésteres foi obtido com uma razão molar óleo: etanol de 1:18, 3 % de catalisador e tempo de reação de 60 min, sendo este de 98,06 %, sendo o catalisador a variável mais determinante nos resultados positivos obtidos. Concernente às características-físicos químicas analisadas, os resultados obtidos para os ésteres metílicos e etílicos respeitaram os intervalos exigidos pela norma reguladora, com exceção do índice de acidez, que apresentou valor superior ao limite máximo exigido, para ambos os ésteres. Porém, tal problema pode ser solucionado através de um pré-tratamento do óleo bruto de Buriti. De acordo com os resultados obtidos e com as questões sociais envolvidas, o óleo de Buriti se mostra promissor para a produção de ésteres metílicos e etílicos, tendo em vista a conversão satisfatória dos triglicerídeos em ésteres e suas características físico-químicas contidas, em sua maioria, dentro das normas vigentes atuais.

Palavras-chave: Biodiesel, Buriti, Otimização, caracterização

ABSTRACT

World energy demand has steadily grown over the years, and the world's largest energy source for many segments still comes from fossil fuels. These fuels have resulted in environmental disasters and severe air pollution, resulting in poor air quality. Unlike other countries, where fossil fuels are used mainly to generate electricity, in Brazil the main consumption is for transportation, with mineral diesel being the most consumed fuel. That said, it is necessary to produce a renewable and less polluting fuel, such as biodiesel, for the total or partial replacement of diesel. The present work aimed to optimize the conditions for obtaining biodiesel from Buriti vegetable oil, the most common palm in Brazil, in order to obtain better conversion yield, optimize the reagent consumption and improve its physicochemical characteristics. The choice of Buriti oil aimed to classify this palm tree as another oilseed in biodiesel production, diversifying the raw materials used for its production, promoting the development and the number of family farmers benefited from its use in the North, Northeast and Semiarid. From Buriti oil, the transesterification reaction was optimized by homogeneous alkaline catalysis, using KOH as catalyst, obtaining methyl and ethyl esters. For methyl esters, the best reaction condition was obtained with an oil: methanol molar ratio of 1:10, 3% catalyst and 40 min reaction time, with an ester content of 98.82%. In the case of ethyl esters, the highest percentage yield of esters was obtained with an oil: ethanol molar ratio of 1:18, 3% catalyst and 60 min reaction time, 98.06%, being the catalyst the most determinant variable in the positive results obtained. Concerning the chemical physical characteristics analyzed, the results obtained for the methyl and ethyl esters respected the ranges required by the regulatory standard, except for the acid number, which presented values higher than the maximum limit required for both esters. However, such a problem can be solved by pre-treatment of Buriti crude oil. According to the results obtained and the social issues involved, Buriti oil is promising for the production of methyl and ethyl esters, given the satisfactory conversion of triglycerides to esters and their physicochemical properties, within current regulations.

Keywords: Biodiesel, Buriti, optimization, description

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Matriz energética mundial do ano de 2016.	17
Figura 2 – Matriz energética brasileira do ano de 2017.	18
Figura 3 – Emissões de Energia e PIUP.	19
Figura 4 – Consumo de combustíveis nos transportes do Brasil.	20
Figura 5 – Matriz do consumo de energia nos transportes.	21
Figura 6 – Localização e capacidade instalada das unidades produtoras de biodiesel no Brasil.	25
Figura 7 – Distribuição regional da produção de biodiesel.	26
Figura 8 – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.	27
Figura 9 – Reação geral da transesterificação de um triglicerídeo para a obtenção para a obtenção de monoésteres.	28
Figura 10 – Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de um triglicerídeo.	29
Figura 11 – Mecanismo reacional da transesterificação de um triglicerídeo por catálise homogênea básica.	30
Figura 12 – Mecanismo reacional da transesterificação de um triglicerídeo por catálise homogênea ácida.	31
Figura 13 – Palmeira do Buriti.	34
Figura 14 – Fruto do Buriti.	35
Figura 15 – Distribuição geográfica nacional do Buriti.	36
Figura 16 – Óleo de Buriti sob agitação após a adição do alcóxido.	46
Figura 17 – CDD dos EM (A) e dos EE (B) do Buriti.	47
Figura 18 – Separação dos EM (A) e dos EE (B) de Buriti.	47
Figura 19 – Fluxograma do procedimento empregado para a obtenção dos EM e EE do Buriti.	48
Figura 20 – Picnômetro contendo ésteres, a fim de determinar a densidade relativa.	51
Figura 21 – Viscosímetro contendo ésteres, a fim de determinar a viscosidade cinemática.	53
Figura 22 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial 2^3 para os EM de Buriti.	57
Figura 23 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial 2^3 para os EE de Buriti.	58
Figura 24 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação metálica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Razão Molar.	59
Figura 25 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação metálica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Tempo Reacional.	61

Figura 26 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação metílica da porcentagem de Ésteres em função do Tempo Reacional e Razão Molar.....	62
Figura 27 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação etílica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Razão Molar.	64
Figura 28 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação etílica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Tempo Reacional.	66
Figura 29 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação etílica da porcentagem de Ésteres em função do Tempo Reacional e Razão Molar.....	67
Figura 30 – EM obtidos a partir do óleo bruto de Buriti.	69
Figura 31 – EE obtidos a partir do óleo bruto de Buriti.	70
Figura 32 – Espectros obtidos na região do infravermelho para amostras de OB, EM e EE de Buriti.....	71
Figura 33 – RMN de ^1H do OB.	73
Figura 34 – RMN de ^1H dos EM de Buriti.	74
Figura 35 – RMN de ^1H dos EE de Buriti.	75
Figura 36 – Curvas TGA/DTA para os EM de Buriti.	76
Figura 37 – Curvas TGA/DTA para os EE de Buriti.	77
Figura 38 – Cromatograma da separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel do óleo de Buriti. Condições cromatográficas: Isoterma = 190 °C (7 min); temperatura do injetor = 250 °C; Temperatura do detector = 250 °C; volume de injeção: 1 µL modo Split, razão 1:10. Detector FID. Coluna cromatográfica Carbowax, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Identificação dos compostos.	80
Figura 39 – Cromatograma da separação dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel do óleo de Buriti. Condições cromatográficas: Isoterma = 190 °C (7 min); temperatura do injetor = 250 °C; Temperatura do detector = 250 °C; volume de injeção: 1 µL modo Split, razão 1:10. Detector FID. Coluna cromatográfica Carbowax, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Identificação dos compostos.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade para o biodiesel conforme especificações da ANP.	33
Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos típicos do óleo de Buriti.....	38
Tabela 3 – Composição percentual em ácidos graxos do óleo de Buriti e suas respectivas massas molares.	43
Tabela 4 – Variáveis e seus diferentes níveis aplicados no planejamento experimental 2^3 para a produção dos EM de Buriti.....	44
Tabela 5 – Variáveis e seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para a produção dos EE de Buriti.....	45
Tabela 6 – Ácidos graxos e suas respectivas massas molares constituintes do óleo de Buriti.	54
Tabela 7 – Matriz do Planejamento Composto Central Rotacional para otimização da reação de transesterificação dos EM de Buriti.	55
Tabela 8 – Matriz do Planejamento Composto Central Rotacional para a otimização da reação de transesterificação dos EE de Buriti.	56
Tabela 9 – ANOVA para avaliação do modelo estatístico quadrático ajustado.....	64
Tabela 10 – ANOVA para avaliação do modelo estatístico quadrático ajustado.....	68
Tabela 11 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres metílico e etílico produzidos em comparação com as Normas da ANP.....	79
Tabela 12 – Relação dos principais ácidos graxos e suas respectivas composições de ésteres produzidos.	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Bep	Barril Equivalente de Petróleo
CATP	Condições Ambientais de Temperatura e Pressão
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia a gás
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DTA	Análise Térmica Diferencial
EE	Ésteres Etilícos
EM	Ésteres Metílicos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN	Norma Europeia
GEE	Gases do Efeito Estufa
LERMAC	Laboratório de Energias Renováveis Materiais e Catálise
Mt	Milhões de Toneladas
Mt CO ₂ - eq	Milhões de Toneladas de CO ₂ Equivalentes
OB	Óleo Bruto de Buriti
OMS	Organização Mundial da Saúde
PI	Período de Indução
PIUP	Processos Industriais e Uso de Produtos Internos
RenovaBio	Política Nacional de Biocombustíveis
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCS	Selo Combustível Social
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{offset}	Temperatura Final de Decomposição Extrapolada
T _{onset}	Temperatura Inicial de Decomposição Extrapolada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Dependência Mundial e Nacional de Combustíveis Fósseis	16
1.2. Biocombustíveis.....	20
1.3. Biodiesel	23
1.3.1. Obtenção Do Biodiesel.....	27
1.3.1.1. Processo de Transesterificação via Catálise Básica	29
1.3.1.2. Processo de Transesterificação via Catálise Ácida	31
1.3.2. Características do Biodiesel.....	32
1.4. Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i>).....	34
1.4.1. A Planta	34
1.4.2. Distribuição Geográfica da Palmeira do Buriti	35
1.4.3. Importância Social, Econômica e Ecológica do Buriti.....	36
1.4.4. O Óleo de Buriti	37
1.5. Influência da Estrutura dos Ácidos Graxos na Qualidade do Biocombustível.....	39
1.6. Otimização de Experimentos	40
2. OBJETIVOS.....	42
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.1. Obtenção da Massa Molar do Óleo de Buriti.....	43
3.2. Otimização para a Reação de Transesterificação de Ésteres Metílicos e Etílicos do Óleo do Buriti	44
3.3. Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Buriti.....	46
3.4. Caracterizações Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Buriti	48
3.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	48
3.4.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	48
3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	49
3.4.4. Análise dos Parâmetros Físico-Químicos dos Ésteres Metílico e Etílico.....	49

3.4.4.1.	Determinação do Teor de Ésteres.....	49
3.4.4.2.	Determinação da Densidade Relativa	50
3.4.4.3.	Determinação do Índice de Acidez	51
3.4.4.4.	Determinação da Viscosidade Cinemática	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1.	Obtenção da Massa Molar do Óleo de Buriti.....	54
4.2.	Otimização para a Reação de Transesterificação de Ésteres Metílicos e Etílicos do Óleo do Buriti	54
4.3.	Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Buriti.....	69
4.4.	Caracterizações Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Buriti	71
4.4.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho	71
4.4.2.	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	72
4.4.3.	Análise Termogravimétrica (TGA)	75
4.4.4.	Análise dos Parâmetros Físico-Químicos dos Ésteres Metílico e Etílico	78
	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

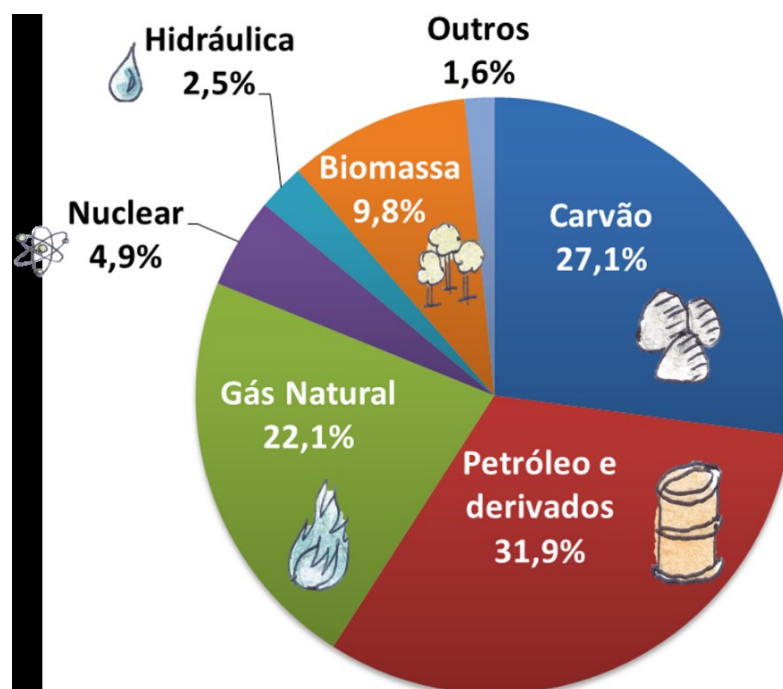
1.1. Dependência Mundial e Nacional de Combustíveis Fósseis

O considerável aumento da população mundial, com o passar dos anos, tem acarretado em uma crescente exigência energética, sendo necessária uma maior quantidade de energia para alimentar e satisfazer as necessidades básicas de todos. A maior fonte de energia mundial ainda tem sido proveniente de combustíveis fósseis, principalmente do petróleo (FUTURO ENERGÉTICO, 2010). O petróleo é, atualmente, o combustível fóssil de maior aplicação comercial, uma vez que, a partir do processo de refino deste, é possível obter-se diversos derivados. A demanda intensa desse combustível e seus derivados relaciona-se ao crescimento populacional, industrial e a modernização (BERGMANN et al., 2013).

Desde meados do século XVIII, boa parte da energia tem sido extraída do solo, na forma de combustíveis fósseis. Esses combustíveis têm acarretado em desastres ambientais, tais como derramamentos de óleos em águas marinhas, o que resulta em graves prejuízos a todos os organismos (animais e vegetais) que ali vivem, e poluição atmosférica, resultando em uma péssima qualidade do ar, principalmente nos grandes centros urbanos (FUTURO ENERGÉTICO, 2010).

A energia utilizada em todo o mundo cotidianamente pode ser oriunda de diversas fontes. O conjunto de fontes energéticas disponíveis para suprir a demanda de energia é chamado de Matriz Energética. O mundo possui uma matriz energética composta, majoritariamente, por **fontes fósseis**, como o carvão mineral, petróleo e gás natural, que juntos, compunham mais de 80 % da matriz energética mundial no ano de 2016, como representada pela Figura 1, sendo o dado mais recente, divulgado em 2018.

Figura 1 – Matriz energética mundial do ano de 2016.



Fonte: IEA, 2018. Adaptado de EPE, 2018.

De acordo com dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), 50 mil pessoas morrem por ano no Brasil, vítimas da poluição do ar. Além disso, a poluição do ar é relacionada, ainda, a diversas doenças respiratórias e a causa de alguns tipos de câncer, diabetes, alterações cardíacas e, também, de acordo com estudo publicado na revista acadêmica *Proceedings of the National Academy of Sciences*, com a diminuição da inteligência (UBRABIO, 2018).

Segundo o Relatório Anual do Estado do Clima, emitido pelo governo dos Estados Unidos, a quantidade de gases de efeito estufa liberados na atmosfera terrestre alcançou seu nível máximo histórico no ano de 2017. Neste mesmo ano, a concentração média mundial apenas de dióxido de carbono (CO₂) na superfície da Terra foi de 405 partes por milhão (ppm), sendo este valor 2,2 ppm a mais que o nível registrado durante ano de 2016 – a mais alta nos registros modernos de medição atmosférica (UBRABIO, 2018).

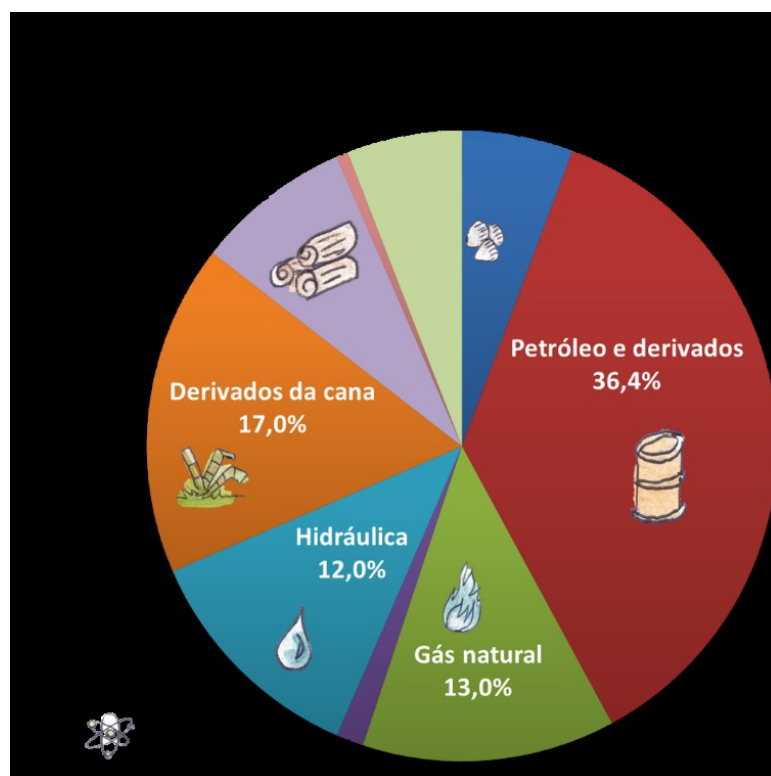
O aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera pode acarretar no desenvolvimento de deficiências nutricionais em centenas de milhões de pessoas, aponta estudo publicado pela revista *Nature Climate Change* (UBRABIO, 2018). Estima-se ainda que, a menos que as emissões de CO₂ sejam drasticamente reduzidas nas próximas décadas, 175 milhões de pessoas poderão adquirir deficiência de zinco, 122 milhões deficiência de proteína e 1,4 bilhão de mulheres em idade fértil e crianças menores de 5 anos de idade podem perder 4 % de sua ingestão de ferro, elevando consideravelmente o risco de anemia, até o ano de 2050, devido à

reflexos na agricultura. O aumento do CO₂ acelera o processo de fotossíntese, fazendo com que as plantas cresçam, mas também faz com que as mesmas sintetizem mais carboidratos, como a glicose, ao invés de outros nutrientes essenciais, como proteínas, ferro e zinco (SMITH & MYERS, 2018).

Tal estudo soma-se a um crescente número de artigos que mostram que mudanças ambientais, tais como a escassez de água e o aumento da temperatura e de níveis de dióxido de carbono, estão afetando de forma direta as áreas agrícolas, a qualidade nutricional e a produção de alguns alimentos (UBRABIO, 2018).

O Brasil, por sua vez, possui uma matriz energética com perfil distinto da mundial. Apesar do consumo de energia provenientes de fontes fósseis ainda ser maior do que o consumo de energia derivada de fontes renováveis, esse último é maior do que no resto do mundo. A matriz energética brasileira para o ano de 2017 está representada pela Figura 2, onde observa-se que as fontes renováveis totalizavam quase 43 % do total.

Figura 2 – Matriz energética brasileira do ano de 2017.

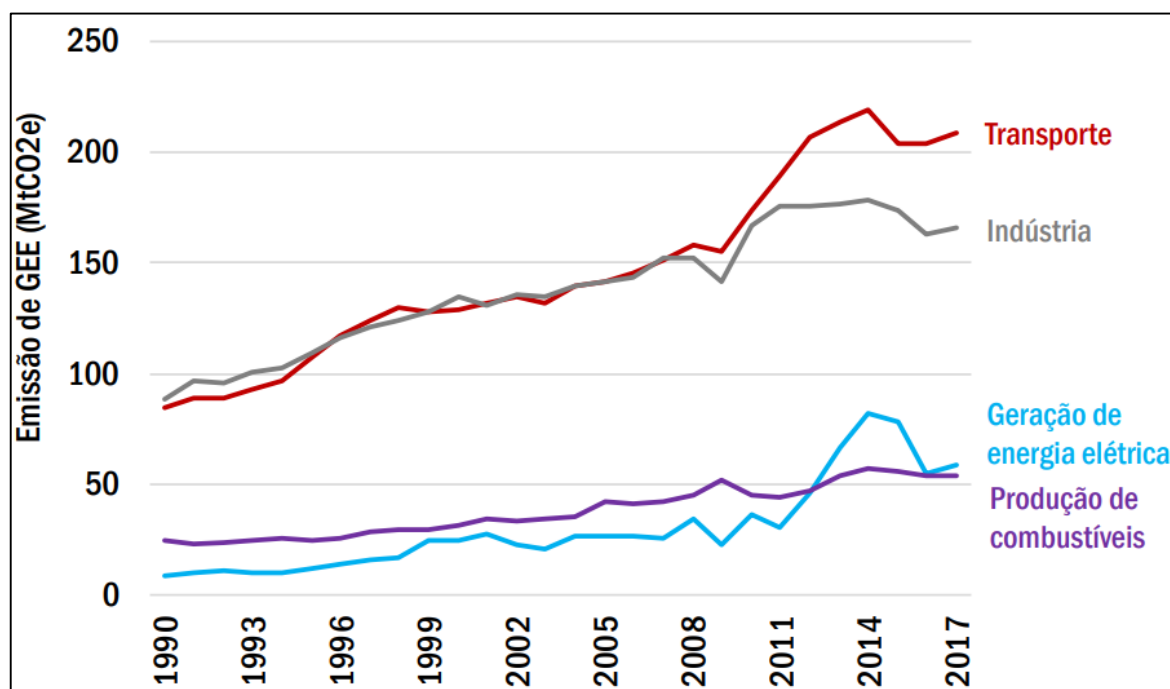


Fonte: BEN, 2018. Adaptado de EPE, 2018.

Em 2017, o total de emissões antrópicas associadas à matriz energética brasileira atingiu 435,8 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Mt CO₂e). Diferentemente de

outros países, nos quais são utilizados combustíveis fósseis para a geração de energia elétrica, principalmente o carvão mineral, no Brasil o principal consumo de combustíveis fósseis se dá através do transporte, onde 209 Mt CO_{2e} de Gases do Efeito Estufa (GEE) foram emitidos em 2017 apenas nesse segmento, sendo correspondente a mais de 47 % do total de emissões (MME; UBRABIO; SEEG, 2018), como representado pela Figura 3.

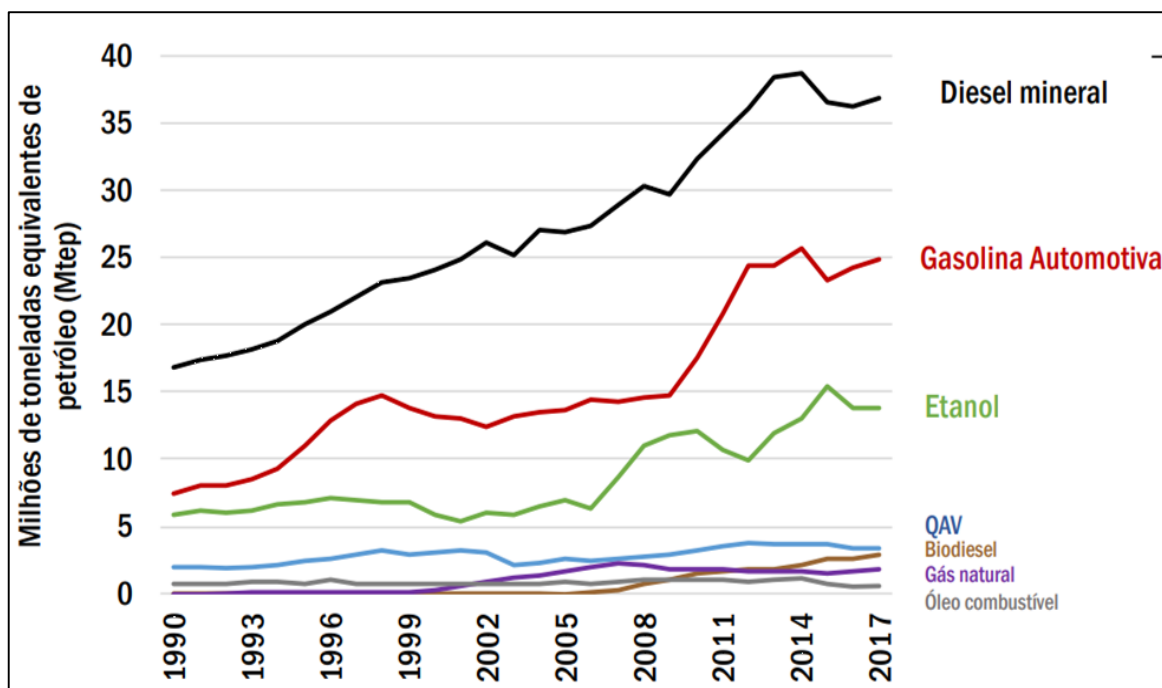
Figura 3 – Emissões de Energia e PIUP.



Fonte: SEEG, 2018.

A notável influência que o transporte exerce na matriz energética brasileira deve-se a grande dependência que o país tem do modal rodoviário, visto que essa é a principal opção para o escoamento de cargas. Dos seis países com maior extensão territorial do mundo, o Brasil é o que mais usa caminhões (65 % da carga transportada) (UBRABIO; SEEG, 2018).

A frota de caminhões foi a principal emissora de poluentes climáticos do setor de energia em 2016 no Brasil. Neste mesmo ano, os caminhões lançaram no ar 84,5 Mt CO_{2e}, mais que todas as termelétricas fósseis em operação no país (54,2 Mt CO_{2e}) (UBRABIO; SEEG, 2018), resultando assim, em um alto consumo de diesel, como demonstrado pela Figura 4.

Figura 4 – Consumo de combustíveis nos transportes do Brasil.

Fonte: SEEG, 2018.

A greve dos caminhoneiros deflagrada em maio de 2018 evidenciou um problema apontado há anos: o Brasil é refém do diesel mineral. A dependência de uma única forma de transporte, baseado em um combustível fóssil, não é a melhor estratégia para garantir o abastecimento e escoamento de cargas. 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, 2014).

Desta forma, faz-se necessário a produção de bio-líquidos como substituintes da gasolina, querosene e, principalmente, do diesel. Sendo assim, os biocombustíveis (bio-líquidos), tais como etanol, biodiesel e bioquerosene atraem cada vez mais o interesse global como uma alternativa promissora aos combustíveis derivados do petróleo (ISLAM, 2014). Tais alternativas de fontes renováveis mostram-se de extrema importância para a matriz energética mundial e brasileira e, consequentemente, para o desenvolvimento sustentável, diminuindo os efeitos nocivos para o meio ambiente e para a saúde da população (BERGMANN et al., 2013).

1.2. Biocombustíveis

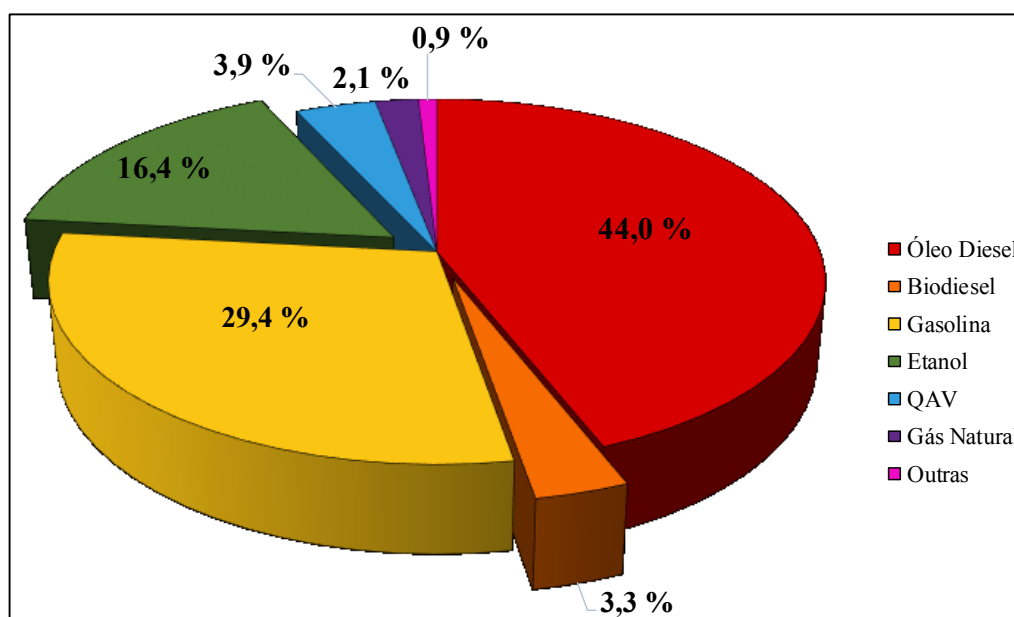
Obtém a qualificação de biocombustível, o combustível produzido a partir de biomassa (matéria orgânica) de origem vegetal ou animal, que pode substituir, parcial ou totalmente,

combustíveis de origem fósseis em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. As fontes mais utilizadas no mundo são a cana de açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira e celulose, a partir das quais se podem produzir biocombustíveis como o etanol e o biodiesel (PETROBRAS, 2007; ANP, 2019).

Os biocombustíveis encontram-se dentro do grupo “Energias Renováveis” na classificação de Economia Limpa, sendo este o setor que mais gera empregos dentro da categoria (UBRABIO, 2018).

Os principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, obtido a partir do processo de fermentação, tendo como fonte renovável a cana de açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal, através do processo de transesterificação. Por serem biodegradáveis, e praticamente livres de enxofre e compostos aromáticos, tais combustíveis não causam impactos elevados ao meio ambiente (ANP, 2019). A Figura 5 apresenta a participação dos biocombustíveis na matriz de consumo de energia nos transportes.

Figura 5 – Matriz do consumo de energia nos transportes.



Fonte: Adaptado de BEN, 2018.

Como observado pelo gráfico na Figura 5, os biocombustíveis líquidos correspondem a quase 20 % da matriz do consumo de energia brasileira, resultando em mais de 800 mil empregos diretos em usinas de etanol e biodiesel (UBRABIO, 2018). Só em 2017 o consumo de combustíveis líquidos no Brasil alcançou o valor de $3,7 \times 10^8$ L dia⁻¹, sendo $7,4 \times 10^7$ L dia⁻¹ o volume consumido de biocombustível (BEN, 2018).

De acordo com os dados mais recentes da Agência Nacional do Petróleo, em 2018 foram produzidos no Brasil mais de 33 milhões de m³ de etanol, equivalentes a quase 123 milhões de bep (barril equivalente de petróleo) e mais 5,3 milhões de m³ de biodiesel, que equivale a quase 34 milhões bep. De janeiro a agosto de 2018, o aumento na produção de biodiesel foi de 26 % e a alta no consumo de etanol chegou a 14 %, na comparação com o mesmo período do ano anterior. (MME, 2018). Até setembro de 2019, a produção acumulada de etanol foi de 26,7 milhões de m³, equivalentes a quase 99 milhões de bep e, a produção acumulada de biodiesel foi de 4,2 milhões de m³, que equivale a mais de 27 milhões de bep. Ambos os combustíveis apresentaram aumento na produção em relação ao mesmo período do ano anterior (ANP, 2019).

Com base nesses valores de produção, o Brasil ocupa o 2º lugar do ranking mundial da produção de biocombustíveis, principalmente com relação ao biodiesel e etanol. Segundo dados do *U.S. Energy Information Administration*, os Estados Unidos, que ocupam o 1º lugar do ranking mundial, produziram 61 bilhões de litros de etanol combustível, sendo que 54 bilhões foram destinados ao mercado interno (MME, 2018; EIA, 2019). Segundo revisões do Banco Mundial, o uso do etanol combustível nos Estados Unidos tem o potencial de reduzir em até 30 % as emissões de gases de efeito estufa totais do país, ao passo que no Brasil essa redução poderia alcançar expressivos 90 % (REN 21, 2017).

Os estados de São Paulo, Goiás e Minas Gerais destacam-se na produção dos milhões de litros de etanol, enquanto que o Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás lideram o ranking na produção do biodiesel no Brasil. Sozinhos, esses estados produziram 25 milhões de barris nos primeiros nove meses de 2018 (MME, 2018).

Para se ter garantia de preços baixos e segurança na oferta de combustíveis, é necessário a ampliação das fontes limpas de energia. Tendo em vista tal avaliação, o Brasil lançou a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio). Tal política é um dos meios utilizados para se alcançar os compromissos assumidos no Acordo do Clima de Paris, de reduzir em 37 % as emissões dos GEE do país até 2025, tendo como ponto de referência as emissões de 2005; e em 43 % até 2030 (BRASIL, 2017; UBRABIO, 2018).

O RenovaBio tem como principal meta reduzir em 10 % as emissões de carbono na matriz de combustíveis do país, passando dos atuais 74,25 g CO₂ MJ⁻¹ para 66,75 g CO₂ MJ⁻¹, correspondendo à retirada de 600 Mt de carbono da atmosfera até 2028. Uma das estratégias para atingir esses objetivos é a expansão do uso de combustíveis renováveis, que deve acarretar na expansão do mercado de etanol, biodiesel e biometano, além de ser um catalisador de novos biocombustíveis, como o bioquerosene (UBRABIO, 2018).

O principal benefício do uso de biomassa como fonte energética é o potencial de redução de gases de efeito estufa, estreitamente associados aos combustíveis fósseis. Este é o seu principal papel na matriz energética. Como os gases gerados na sua queima são reabsorvidos no crescimento da safra seguinte, há um equilíbrio entre a emissão e a absorção de poluentes. Além disso, os biocombustíveis que contêm oxigênio em sua composição, como o etanol e o biodiesel, ajudam a reduzir as emissões de monóxido de carbono (CO) quando adicionados aos combustíveis fósseis. Reduzir essas emissões representa menos poluição atmosférica local, principalmente nos grandes centros urbanos, resultando em uma melhor qualidade de vida para a população local (PETROBRAS, 2007).

1.3. Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como: combustível biodegradável proveniente de fontes renováveis, tais como gordura animal ou óleos vegetais, que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de origem mineral nos motores de combustão interna movidos a diesel ou em motores estacionários, como os utilizados para geração de energia elétrica (PETROBRAS, 2007; ANP, 2016).

As preocupações em relação à poluição ambiental e ao aquecimento global que surgiram mundialmente nas últimas décadas, impulsionaram a busca por soluções alternativas ao consumo do petróleo. Seguindo essa tendência mundial, os primeiros estudos para a criação de uma política para o biodiesel no Brasil iniciaram em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG), pelo governo federal. O biodiesel foi inserido na matriz energética brasileira através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), um programa do governo federal cujo objetivo era a implementação da produção e do uso do biodiesel de forma sustentável, visando a inclusão social e o desenvolvimento regional, com enfoque também em aspectos econômicos, uma vez que a produção nacional do biodiesel, diminuiria a dependência de importação do diesel fóssil (ANP, 2016).

O uso do biodiesel no país, misturado ao diesel fóssil, teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, a comercialização do B2 era facultativa, onde havia a adição de 2 % de biodiesel ao diesel fóssil. A partir de 2008, a comercialização do B2 passou a ser obrigatória em todo o território nacional. Desde então, com o amadurecimento do mercado brasileiro, através de leis consecutivas (apoiadas por estudos que demonstravam a segurança das misturas BX para os motores), o percentual da mistura foi evoluindo, alcançando 10 %

(B10) em março de 2018. Este último incremento ampliou a demanda em 25 %, e as indústrias conseguiram atender prontamente (ANP, 2016; UBRABIO, 2018).

Em outubro de 2018, o conselho Nacional de Política Energética (CNPE) definiu o cronograma para a evolução do B10 até o B15, com foco na ampliação da participação de energia renovável na matriz energética brasileira e na redução do preço do combustível.

Desde setembro de 2019, todo o diesel comercializado no Brasil conta com a mistura obrigatória de 11 % de biodiesel ao diesel fóssil (B11). De acordo com o cronograma, a adição evoluirá 1 % ao ano, chegando ao B15 no ano de 2023, sendo permitido o uso desse último de forma facultativa (UBRABIO, 2018; ANP, 2019).

Para colocar fim à greve dos caminhoneiros, movimento que paralisava o país, o governo federal aceitou subsidiar o diesel, combustível que precisa ser importado em quantidades cada vez maiores, acarretando em um custo total de R\$13,5 bilhões aos cofres públicos. Além de pagar pelo subsídio, a sociedade paga pelos custos associados ao uso de um combustível poluente, uma vez que a fumaça do óleo diesel é responsável por mortes e internações que geram diversos custos sociais. Se o valor do subsídio fosse destinado para fomentar a evolução do uso do biodiesel, seria possível a construção de novas usinas, com capacidade suficiente para implementar uma mistura de 20 % (B20) em todo o país até 2028, resultando em uma redução da emissão de cerca de 32 Mt de CO₂ por ano (UBRABIO, 2018).

Desta forma, a elevação da mistura obrigatória do BX tem impactos positivos em diversos setores, uma vez que exige o envolvimento de toda uma cadeia produtiva. A produção do biodiesel promove o aumento da industrialização e reduz o preço do farelo da soja (amplamente utilizado no Brasil), gerando impactos diretos na produção de proteínas animais e, consequentemente, na produção de alimentos, além de atrair novos investimentos. Além disso, a ampliação do uso do biodiesel pode promover milhões de empregos de qualidade e a interiorização dos postos de trabalho, reduzindo as disparidades regionais (UBRABIO, 2018).

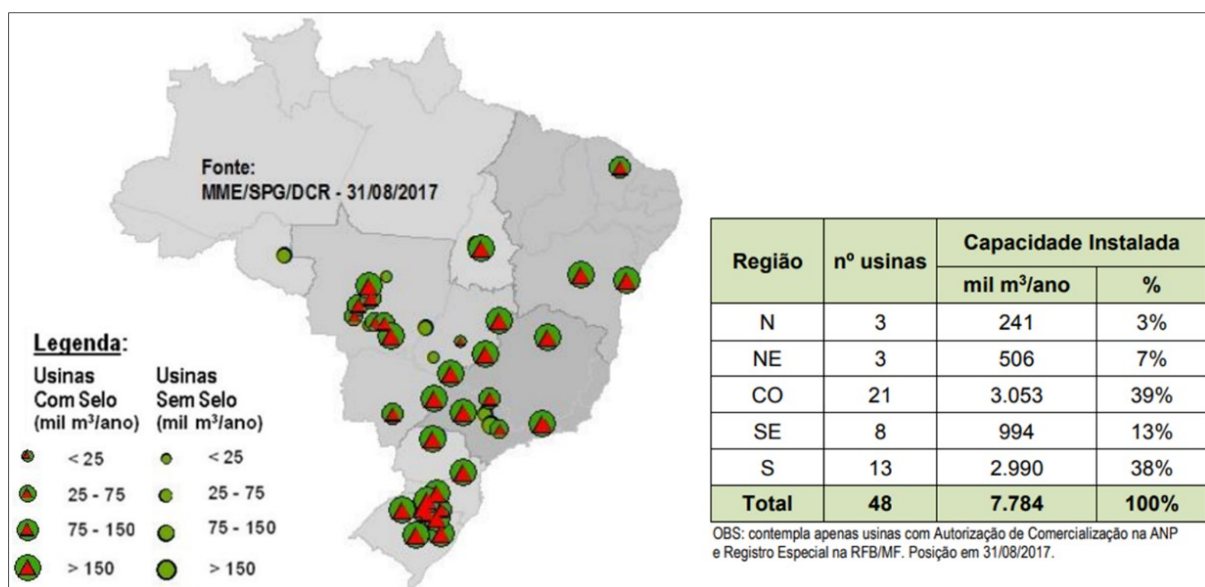
Como já mencionado, alguns dos objetivos da implementação do biodiesel na matriz energética são a inclusão social e o desenvolvimento regional. Com isso, em 2005 foi criado o programa Selo Combustível Social (SCS).

O SCS é um componente de identificação do produtor de biodiesel, que consiste em um conjunto de medidas específicas para estimular a inclusão social da agricultura familiar e funciona da seguinte maneira: empresas produtoras de biodiesel incluem a agricultura familiar à sua cadeia produtiva, geralmente por garantir a compra da matéria prima deste tipo de agricultura. Com isso, a empresa usufrui de uma série de benefícios, dentre os quais: estarem aptas a participar dos leilões de compra de biodiesel para o mercado interno brasileiro, bem

como acesso à melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras.

É importante ressaltar que, até agosto de 2017, 37 das 48 unidades instaladas aptas para operar comercialmente (77 %), detinham o SCS, com capacidade média instalada de 162 mil m³/ano (450 m³/dia). Dentre essas unidades, mais de 70 % encontram-se nas regiões Sul e Centro-Oeste, conforme apresentado na Figura 6.

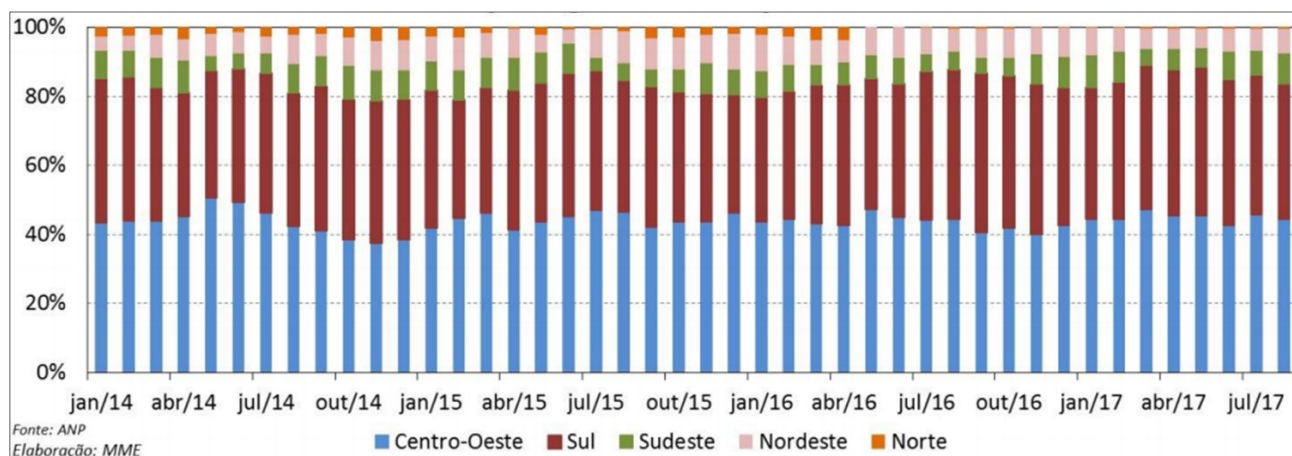
Figura 6 – Localização e capacidade instalada das unidades produtoras de biodiesel no Brasil.



Fonte: MME. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017).

Atualmente, cerca de 75 mil famílias estão envolvidas com o programa. O crescimento da demanda do biodiesel permite a inclusão de novos fornecedores. Desta forma, tem-se a expectativa de incluir em média mais 40 mil agricultores familiares no programa, segundo a Organização das Cooperativas do Brasil (OCB) (APROBIO, 2019).

Um dos principais objetivos do SCS é promover o equilíbrio e desenvolvimento regional. Entretanto, o próprio segmento passa por discrepâncias regionais quando se trata da produção de biodiesel, como mostra o gráfico apresentado na Figura 7. A produção regional de biodiesel, em agosto de 2017, apresentou a seguinte distribuição: 44,5 % Centro-Oeste, 39,0 % Sul, 9,0 % Sudeste, 7,5 % Nordeste e 0,1 % Norte (MME, 2017).

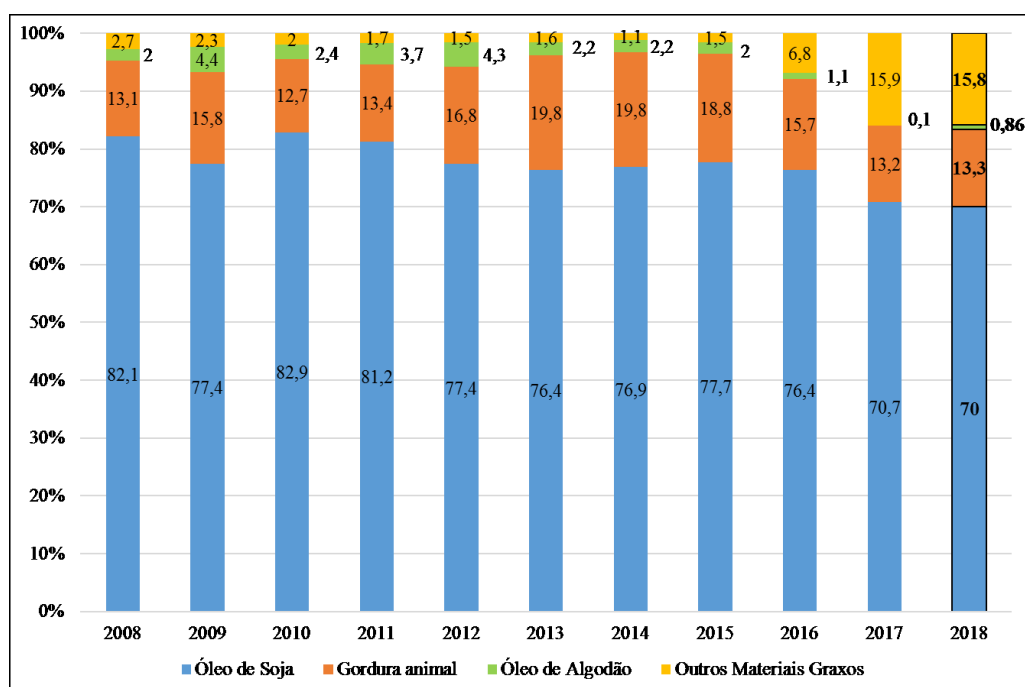
Figura 7 – Distribuição regional da produção de biodiesel.

Fonte: MME. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017).

Comparando-se as Figuras 6 e 7, observa-se que as principais regiões (Sul e Centro-oeste) têm uma produção maior do que sua capacidade instalada, enquanto que a região Norte, principalmente, produz muito menos do que sua capacidade permite. Esse fato se dá, pois, ao longo de mais de uma década, o programa aproveitou a infraestrutura do Sul do país, onde a agricultura familiar já era organizada, devido à tradição cooperativista da região. As regiões Norte, Nordeste e semirárido, por sua vez – foco inicial do programa – demandam maior planejamento, pesquisa e capacitação para lidar com a carência de investimentos, questões climáticas e de qualidade do solo (UBRABIO, 2018).

As matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel também exercem grande influência na distribuição da produção por região. O gráfico, apresentado na Figura 8, apresenta a evolução da participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. Em 2018, a participação das três principais matérias-primas foi: 70,00 % soja, 13,29 % gordura animal e 15,8 % de outros materiais graxos, sendo que entre este último, 1,33 % é referente ao óleo de palma.

Figura 8 – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: ANP & EMBRAPA. Adaptado de Boletim dos Biocombustíveis (MME, 2017) & VII congresso da rede brasileira de tecnologia e inovação de biodiesel, 2019.

A região Sul, por concentrar número expressivo de agricultores familiares produtores de soja, é a região que mais se beneficia com a produção do biodiesel e com o aumento da mistura BX. No Paraná e Rio Grande do Sul, a soja é o carro-chefe da produção entre os agricultores familiares em quantidade e faturamento. Cerca de 30 % do biodiesel produzido no país sai de matéria-prima fornecida por propriedades familiares (APROBIO, 2019).

Desta forma, é imprescindível a continuidade da pesquisa sobre o potencial de novas fontes renováveis, incentivando o aproveitamento de espécies nativas como matérias-primas, principalmente, explorando o grande potencial da região Norte e Nordeste do país, que possuem uma ampla diversidade de oleaginosas, como exemplo, o Buriti, valorizando a biodiversidade nacional, equilibrando a produção do biocombustível entre as regiões do país, promovendo o desenvolvimento das regiões, até então, menos favorecidas.

1.3.1. Obtenção Do Biodiesel

O biodiesel compreende uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtida através da conversão de triglicerídeos. Tal conversão pode ser realizada por meio de reações de esterificação, transesterificação e reações enzimáticas. A reação de transesterificação é utilizada

em muitos processos industriais, devido à sua versatilidade, envolvendo catálise heterogênea ou homogênea.

As catálises heterogêneas podem ser realizadas, por exemplo, a partir de catalisadores enzimáticos, silicatos de titânio, resinas de troca aniônica e guanadinas heterogeneizadas em polímeros orgânicos básica (VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004). A catálise homogênea pode ser dividida entre ácida e básica. A catálise heterogênea apresenta a vantagem de fácil remoção do catalisador do meio reacional após a produção dos ésteres, diminuindo o número de etapas totais no processo de produção, além não ocasionar a formação de sabões. Entretanto, a formação das três fases no meio reacional (álcool, óleo e catalisador) pode diminuir a taxa global da reação, resultando em conversões parciais ou na necessidade de elevado tempo de reação (PAIVA, 2010).

O processo usado mais comumente para a produção de biodiesel é a transesterificação por catálise homogênea. A catálise homogênea é relativamente simples e eficiente, apresenta uma maior cinética de reação, ocorrendo à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Entretanto, após a produção do biodiesel, é necessário, ainda, a retirada do catalisador do meio, agregando um maior número de etapas de purificação (PAIVA, 2010). Neste processo, triglicerídeos de origem vegetal ou animal, reagem com um álcool de cadeia curta, em excesso, na presença de um catalisador ácido ou básico, levando à obtenção de monoésteres de ácidos graxos e glicerol (KNOTHE et al., 2006). A equação química para a reação geral de transesterificação está apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Reação geral da transesterificação de um triglicerídeo para a obtenção para a obtenção de monoésteres.

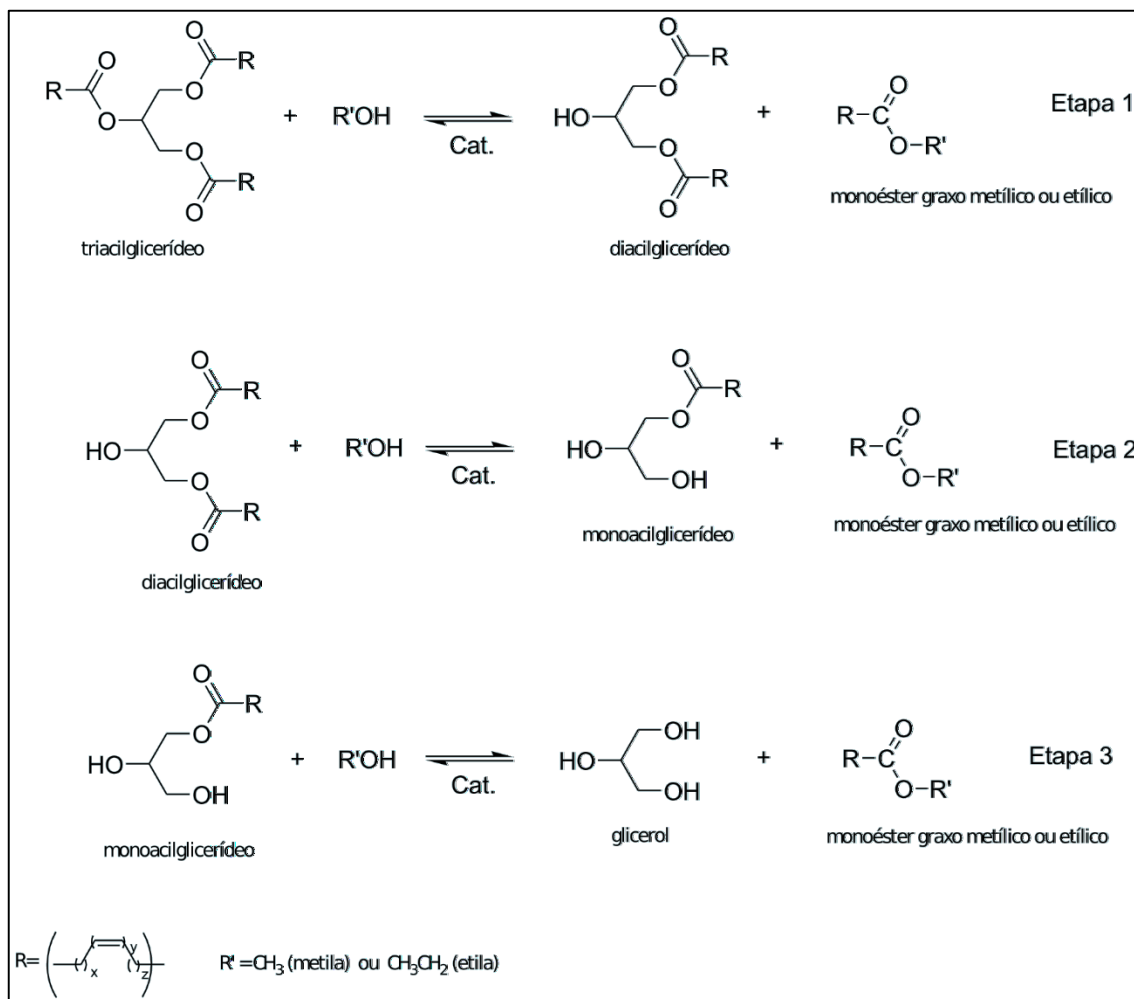


Fonte: Adaptado de Meneghetti; Meneghetti; Brito, 2013.

O mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados os ésteres, tendo como intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos, conforme apresentado na Figura 10. Ainda que a estequiometria da equação geral requeira 3 mols do álcool para cada mol de triglicerídeo, faz-se necessário o emprego de

excesso de álcool, devido à reversibilidade das reações envolvidas, com o objetivo de promover o aumento no rendimento da reação em ésteres.

Figura 10 – Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: Fonte: Adaptado de MENEGHETTI, MENEGHETTI & BRITO, 2013.

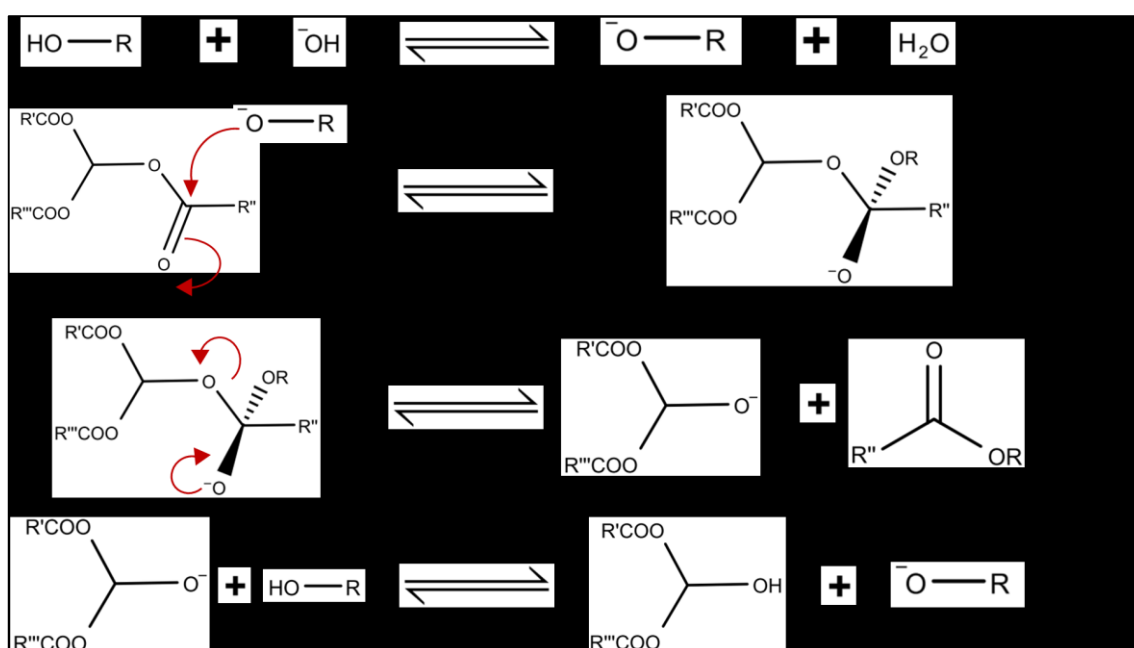
1.3.1.1. Processo de Transesterificação via Catálise Básica

No processo de transesterificação em escala industrial, é amplamente utilizada a rota homogênea básica, que consiste em uma base forte de Brønsted como catalisador, geralmente hidróxido de sódio ou de potássio (SUAREZ et al., 2007).

Os catalisadores básicos são mais comuns, pois as condições reacionais são moderadas e apresentam maior cinética de reação, sendo possível a obtenção de rendimentos satisfatórios com tempos reacionais relativamente curtos (PAIVA, 2010). No entanto, é de suma importância o emprego de matérias-primas puras, pois se essas possuírem um elevado teor de ácidos graxos

livres, haverá a reação com o catalisador, levando a formação de sabões, por meio da neutralização dos ácidos graxos livres. A saponificação é um processo inconveniente na reação pois, além de consumir o catalisador, causa a formação de emulsões, dificultando a purificação do biodiesel, ou seja, a separação dos ésteres da glicerina (MENEGETTI, MENEGETTI & BRITO, 2013). O mecanismo reacional para a transesterificação via catálise básica está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Mecanismo reacional da transesterificação de um triglicerídeo por catálise homogênea básica.



Fonte: Autora.

Inicialmente, têm-se a produção do alcóxido pela reação entre o álcool e a base (1.), formando água como subproduto. Ao ser adicionado ao material graxo, o alcóxido realiza um ataque nucleofílico à carbonila do triglicerídeo (2.), produzindo um intermediário tetraédrico. A partir do rearranjo deste intermediário, formam-se um diglicerídeo e um éster (3.). O composto intermediário desprotona o álcool, formando o diglicerídeo e regenerando o catalisador (4.), possibilitando a sua reação com o diglicerídeo para formação de outro éster. Esta prossegue até a produção de glicerina e ésteres como produtos finais (MENEGETTI, MENEGETTI & BRITO, 2013).

Para a reação de transesterificação são recomendados álcoois de cadeia curta, sendo o metanol o álcool mais utilizado, seguido pelo etanol. Em relação ao etanol, o metanol é mais utilizado em escala comercial por razões de natureza física, química e econômica, sendo mais

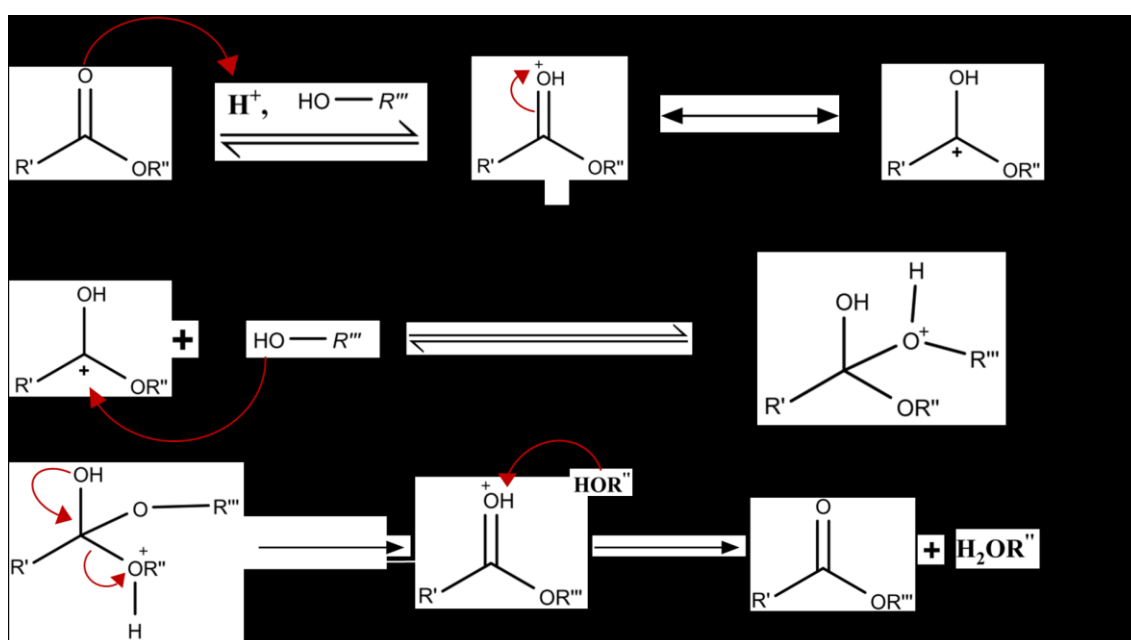
barato e mais reativo frente ao etanol, o que implica em menor temperatura e tempo de reação (LOBO, PEREIRA & CRUZ, 2009).

1.3.1.2. Processo de Transesterificação via Catálise Ácida

Se comparada à catálise alcalina, a transesterificação a partir de catalisadores ácidos apresenta uma cinética de reação mais baixa, causando a necessidade de um maior tempo reacional, emprego de temperaturas e pressão mais elevadas e, na maioria dos casos, menor taxa de conversão. Além disso, geram grandes inconvenientes durante o processo de produção do biodiesel, causando corrosão dos equipamentos industriais (VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004; MENEGHETTI, MENEGHETTI & BRITO, 2013).

Na catálise ácida, com o mecanismo reacional apresentado pela Figura 12, ocorre a captura de um próton H^+ por uma das carbonilas do triglicerídeo (ataque eletrofílico), formando um carbocátion (1.). Em seguida, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico do álcool, formando um intermediário tetraédrico (2.), que produz, através da eliminação, diglicerídeo e um álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ (3.), tornando-o apto para reagir com o diglicerídeo. Os produtos finais dessa reação também são ésteres e glicerina (MENEGHETTI, MENEGHETTI & BRITO, 2013).

Figura 12 – Mecanismo reacional da transesterificação de um triglicerídeo por catálise homogênea ácida.



Fonte: Autora.

É importante ressaltar que os catalisadores ácidos (ácidos de Brønsted) são excelentes catalisadores de esterificação sendo uma opção viável e necessária no caso das matérias primas que apresentam alto teor de ácidos graxos livres. É possível combinar as duas classes de catalisadores nesse caso. Primeiramente, faz-se uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes na amostra em presença de catalisadores ácidos e, em seguida, faz-se uma reação de transesterificação por meio da rota alcalina com o produto resultante (MENEGETTI, MENEGETTI & BRITO, 2013).

1.3.2. Características do Biodiesel

Os parâmetros de qualidade do biodiesel comercializado no Brasil são estabelecidos pela ANP que, na resolução ANP N° 45 de 25/8/2014, dispõe sobre a especificação do biodiesel puro (B100), contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014, além de especificar as obrigações quanto ao controle de qualidade a serem atendidas pelos diversos setores e agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional (ANP, 2014). Os parâmetros de qualidade do biodiesel têm como base os padrões internacionais, adotando em muitos aspectos as mesmas metodologias descritas nas normas norte-americanas (ASTM) e europeias (EN). Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros de qualidade avaliados pela ANP no biodiesel a ser comercializado no Brasil, seus limites mínimos ou máximos e os respectivos padrões internacionais de referência.

A elevação do percentual mínimo de biodiesel adicionado ao diesel mineral (de 10 % para 11 %) resultou no aumento do valor mínimo aceito para o Período de Indução (PI), parâmetro referente à estabilidade oxidativa do biodiesel, obtido em um teste de oxidação acelerada. Com a atualização recente deste parâmetro, o PI mínimo requerido para que o biodiesel seja comercializado passou de 8 horas para 12 horas, o que pode levar a um aumento na demanda pela utilização de aditivos antioxidantes na produção desse biocombustível. Tal aditivo antioxidante deve ser isento de formadores de cinzas e organometálicos, ser compatível com óleos lubrificantes aplicáveis aos motores do ciclo Diesel e não pode causar efeitos colaterais ao funcionamento do motor, sistema de exaustão e pós-tratamento.

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

Característica	Unidade	Brasil ANP	EU EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa Específica a 20 °C	KG m ³ ⁻¹	850 – 900	860 – 900	---
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² s ⁻¹	3,0 – 6,0	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0
Teor de água, máx.	mg KG ⁻¹	200	---	---
Contaminação Total, máx.	mg KG ⁻¹	24	24	---
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Cinza sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	---
Enxofre total, máx.	mg KG ⁻¹	10	10	15
Sódio + Potássio, máx.	mg KG ⁻¹	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg KG ⁻¹	5	5	---
Fósforo, máx.	mg KG ⁻¹	10	10	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	---	1	1	3
Número de cetano	---	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de Entupimento ao filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH	0,5	0,5	0,5
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerol, máx.	% massa	0,7	0,8 (máx.)	---
Diglicerol, máx.	% massa	0,20	0,2 (máx.)	---
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,2 (máx.)	---
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de Iodo	g 100 g ⁻¹	Anotar	120 (máx.)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	Hora	12	6	---

Fonte: Adaptado de ANP – Resolução nº 798, de 1.8.2019.

1.4. Buriti (*Mauritia flexuosa*)

1.4.1. A Planta

O Buriti, cujo nome científico é *Mauritia flexuosa*, é uma palmeira da família *Arecaceae* que, segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), pode ter de 2,8 a 35 m de comprimento, com caule medindo até 50 cm de diâmetro, como apresentado na Figura 13. Um buriti adulto pode possuir de 20 a 30 folhas, que podem atingir até 5 m de comprimento e 3 m de largura, com 120 – 236 segmentos. Cada folha é constituída por três partes: a capemba, o talo e a palha. A primeira parte citada fixa a folha ao caule do buriti, o talo por sua vez, pode ser usado para produzir artesanatos. A terceira parte, a palha, é o restante da folha, usada em algumas comunidades para cobrir o telhado das casas (EMBRAPA, 2005; SAMPAIO, 2011).

Figura 13 – Palmeira do Buriti.



Fonte: CUNHA, 2011.

Os frutos dessa palmeira, apresentados pela Figura 14, são de formato elipsoide-oblongos, medindo cerca de 5,0 x 4,2 cm de diâmetro, cobertos por escamas marrom-avermelhadas, que os protegem de ataques de animais e evita a entrada de água nos mesmos. A massa, ou polpa do fruto, possui coloração alaranjada e é comestível, apresentando pH em torno de 4,7 (EMBRAPA, 2005; SAMPAIO, 2011).

Figura 14 – Fruto do Buriti.



Fonte: Instituto Ecológica, 2010.

Com uma produção anual, a floração do Buriti ocorre, normalmente, de dezembro a abril. Contudo, em árvores femininas, a floração ocorre a cada dois anos, no final do período chuvoso.

Para haver a produção dos frutos do buriti, é necessário que buritis machos e buritis fêmeas estejam na mesma região. Os machos produzem cachos só com flores, por outro lado, a fêmeas produzem cachos com flores que se tornarão frutos, sendo as flores de ambos de cor alaranjada. A floração do macho e da fêmea ocorre na mesma época. Para que ocorra a produção dos frutos, é necessário que insetos façam o trabalho de polinização, tais insetos carregam o pólen da flor do macho até a flor da fêmea. Geralmente os insetos polinizadores do buriti são pequenas moscas, besouros e abelhas nativas (EMBRAPA, 2005; SAMPAIO, 2011).

Cada fêmea de buriti pode produzir de 1 a 10 cachos de frutos, mas a média por safra é de 4 cachos. Considerando, também a média, de 800 frutos por cacho e que cada fruto tenha 50 g, cada buriti fêmea, com 4 cachos, produz cerca de 160 kg de frutos (SAMPAlO, 2011).

1.4.2. Distribuição Geográfica da Palmeira do Buriti

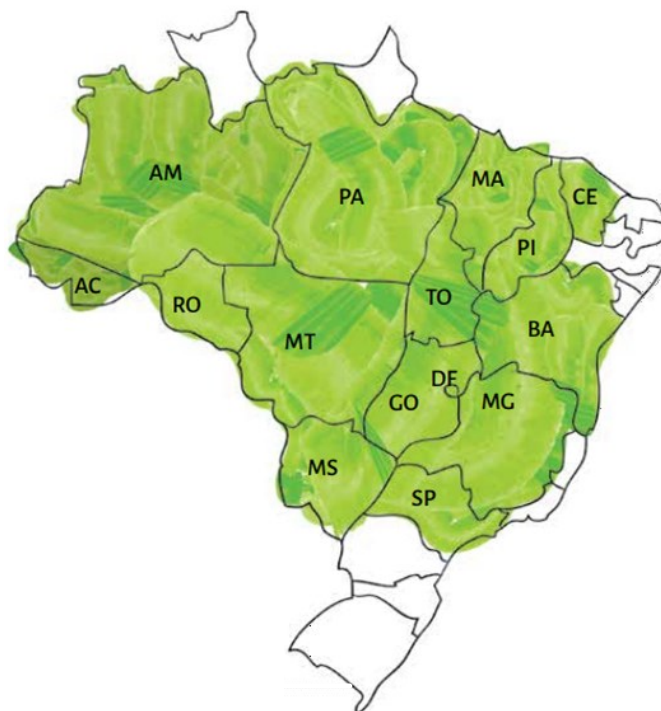
O Buriti ocorre naturalmente em áreas permanentemente inundadas durante todo o ano, como brejos, margens de rio, córregos e veredas (SAMPAlO, 2011).

É uma planta de origem amazônica, com ampla distribuição na região, ocorrendo na Bolívia, Brasil, Colômbia, Equador, Guianas, Peru, Suriname, Tobago, Trinidad e Venezuela.

No Brasil, é considerado a palmeira mais abundante no território nacional, ocorrendo nas regiões Norte (Acre, Amazonas, Pará, Rondônia, Tocantins), Nordeste (Bahia, Ceará, Maranhão, Piauí), Centro-Oeste (Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso) e

Sudeste (Minas Gerais, São Paulo), conforme apresentado no mapa representado pela Figura 15 (SILVA, 2010; Flora do Brasil, 2017).

Figura 15 – Distribuição geográfica nacional do Buriti.



Fonte: Flora do Brasil, 2017. Adaptado de MMA, 2017.

No cerrado, encontra-se em regiões baixas e úmidas em agrupamentos homogêneos, conhecidos como Veredas de Buritizais. A vereda é formada pelo campo limpo, é um tipo de vegetação que ocorre escoltando cursos d'água nas cabeceiras dos córregos e no fundo dos vales (SILVA, 2010; SAMPAIO, 2011).

Nos brejos do cerrado, têm-se cerca de 212 buritis adultos por hectare. Dentre estes, 114 são fêmeas e 98 são machos. Sendo assim, como cada fêmea adulta produz em média 160 kg de frutos, em uma boa safra serão produzidos 18.240 kg do fruto do buriti, podendo-se obter, a partir destes, em média 600 L do óleo de Buriti por hectare (SAMPALIO, 2011).

1.4.3. Importância Social, Econômica e Ecológica do Buriti

Nas regiões onde tem maior popularidade, o buriti é chamado de “Árvore da Vida”, pois dele tudo se aproveita, desde as folhas até a raiz. Os produtos feitos a partir dos frutos e folhas do buriti são comumente encontrados em feiras, principalmente das regiões Norte, e Centro-

Oeste do país. Dentre esses produtos, podem-se encontrar diversos utensílios domésticos e pessoais produzidos a partir das folhas e caules do Buriti. Dos frutos, aproveita-se o óleo e a polpa para a produção de alimentos e, a partir da fermentação da polpa, obtém-se o vinho de Buriti (SAMPAIO, 2011).

Juntamente com a produção de alimentos nas roças e criação de gado, a comercialização do Buriti está entre as principais fontes de renda para muitas famílias. Durante o período de safra (de 4 a 5 meses), algumas famílias conseguem produzir e comercializar até 2.000 kg de massa de Buriti, gerando uma renda de, aproximadamente, R\$ 10.000 (SAMPAIO, 2011). Estudos mostram que, na região amazônica, algumas famílias trabalham em conjunto e exclusivamente na extração de óleo de buriti, e conseguem uma renda mensal de R\$ 3 mil por família. O destino da produção é, em grande parte, para empresas produtoras de cosmético e perfumaria (BARBOSA, 2016).

Posto isso, constata-se que os buritizais têm significativa importância social, pois são apreciados pela população local por sua relevância como fonte de alimento, abrigo, renda, além do uso múltiplo de todas as partes da planta. Outro aspecto relevante dos buritizais, é que os mesmos são fundamentais para a manutenção do equilíbrio dos ecossistemas locais, devido a sua capacidade em manter a quantidade e a qualidade da umidade do solo, auxiliando na manutenção dos corpos hídricos, especialmente nas épocas de seca (SARAIVA, FERNANDES-PINTO & SCALICE, 2006; MACHADO & SILVEIRA, 2009).

1.4.4. O Óleo de Buriti

A partir do fruto do Buriti pode-se produzir dois tipos principais de óleo vegetal: o rico em ácido láurico e o rico em ácido oleico. O ácido láurico é proveniente das sementes do fruto e pode ser utilizado para a produção de xampus e sabões. O óleo rico em ácido oleico, por sua vez, é extraído da polpa do fruto e, na maioria das vezes, é encontrado na forma de triglicerídeos, sendo este tipo de óleo, o extraído da polpa, utilizado ao longo deste trabalho (DURAES et al., 2006).

Além de ser rico em triglicerídeos de ácido oleico, o óleo de Buriti também é rico em vitaminas A, B, C, E (tocoferóis), em fibras, ferro e carotenos, sobretudo o β -caroteno (precursores de vitamina A), sendo que este confere a coloração característica ao óleo (ALBUQUERQUE et al., 2003). A Tabela 2 contém os parâmetros físico-químicos do óleo de Buriti.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos típicos do óleo de Buriti.

Parâmetro	Unidades	Valores de Referência
Ácidos Graxos Livres	%	3,50
Índice de Refração (40 °C)	---	1,45
Índice de Iodo	g I ₂ 100g ⁻¹	68 – 72
Índice de Saponificação	mg KOH g ⁻¹	200 – 246
Matéria Insaponificável	%	3,39
Acidez	mg KOH g ⁻¹	6,50
Índice de Peróxido	meq Kg ⁻¹	1,60
Ponto de Fusão	°C	25

Fonte: Adaptado *Amazon Oil*, 2016.

Estudos realizados com a polpa do Buriti, pela qual contém o ácido oleico, provenientes dos biomas Cerrado e Amazônia, apontam que as regiões das quais os frutos são obtidos influenciam diretamente no teor de compostos bioativos e na capacidade antioxidante presente nos mesmos. Resultados sugerem que os compostos fenólicos podem ser um dos principais agentes responsáveis pela capacidade antioxidante do fruto (CÂNDIDO, SILVA & AGOSTINI-COSTA, 2015).

Os frutos da região do cerrado apresentaram maiores conteúdos fenólicos, tornando-os mais promissores quanto à capacidade antioxidante, com sua vegetação de savana e clima tropical pouco úmido. Os frutos de ambos os biomas apresentaram alto conteúdo total de carotenoides, com predominância de β -caroteno. No entanto, a melhor fonte de carotenoides totais foi a da região amazônica. É importante ressaltar que a exposição dos frutos a altas temperaturas e maior incidência de luz solar podem aumentar o processo de carotegênese e favorecer processos de fotodegradação. Desta forma, tais condições podem ter influenciado o conteúdo de carotenoides encontrado em cada região estudada, uma vez que o bioma Amazônia é caracterizado por temperaturas e umidades mais altas e densa floresta vegetal, se comparado ao Cerrado (CÂNDIDO, SILVA & AGOSTINI-COSTA, 2015).

Com essa alta capacidade antioxidante, o óleo de Buriti é amplamente utilizado como cosmético, principalmente na pele, uma vez que os agentes antioxidantes combatem os radicais livres, prevenindo o envelhecimento precoce, hidratando, melhorando a elasticidade e brilho da pele, estimulando a produção de colágeno e elastina, promovendo a regeneração celular. Além disso, outra propriedade reconhecida do óleo é a cicatrizante, largamente utilizada em peles lesionadas com feridas e queimaduras (SOUZA & VIANA, 2018).

Segundo a população que o usa frequentemente, o óleo possui propriedades vermífugas, analgésicas, antimicrobianas e antiplaquetárias e estudos *in vitro* e *in vivo* demonstraram o potencial do óleo na aplicação para trombose e para o tratamento do câncer (SAMPAIO, 2017).

Apesar do seu grande uso como cosmético e, em alguns casos, como fármaco, o óleo do buriti tem se tornado cada vez mais uma opção de matéria prima para a produção de biodiesel, dado que, além de possuir propriedades de lubricidade e antioxidantes atraentes, supera culturas como soja, girassol e amendoim na produção de toneladas de óleo por hectare.

1.5. Influência da Estrutura dos Ácidos Graxos na Qualidade do Biocombustível

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas de comprimento variando de 4 a 36 átomos de carbono (C4 a C36), com estado de oxidação tão baixo (altamente reduzido) quanto os hidrocarbonetos nos combustíveis fósseis (LEHNINGER, NELSON & COX, 2006).

Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características: comprimento da cadeia carbônica; número de insaturações e presença de grupamentos químicos (KNOTHE, 2005). Quanto maior a cadeia carbônica não ramificada da molécula, maior o número de cetanos e lubricidade do combustível e, conseqüentemente, menor será o tempo de ignição do mesmo. Porém, tais características resultam em uma maior temperatura de fusão do combustível, acarretando em um também maior ponto de névoa e entupimento, tornando o uso do combustível inviável em regiões com climas frios (LOBO, FERREIRA & CRUZ, 2009).

As moléculas dos compostos completamente ou majoritariamente saturados podem agrupar-se de forma compacta em arranjos quase cristalinos, com os átomos ao longo de todo o seu comprimento em interações de van der Waals, conferindo-lhes temperatura de fusão relativamente elevadas. Em ácidos graxos insaturados, uma ligação *cis* força uma dobra na cadeia hidrocarbonada que interfere na formação cristalina, provocando redução da interação de van der Waals entre as moléculas. Como é necessário menos energia térmica para desordenar esses arranjos fracamente ordenados, eles têm temperaturas de fusão consideravelmente mais baixas que os ácidos graxos saturados de mesmo comprimento de cadeia (LEHNINGER, NELSON & COX, 2006).

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. Desta forma, um biodiesel com predominância de ácidos graxos mono-insaturados, sendo este o caso

do Buriti, são os que apresentam o melhor desempenho (RAMADHAS, JAYARAJ & MURALLEDHARAN, 2005).

1.6. Otimização de Experimentos

Para vários setores da indústria, é imprescindível o não desperdício de reagentes, matéria-prima, energia e tempo, o mesmo se dá com a produção de biodiesel. Desta forma, a necessidade de otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos operacionais têm levado a uma considerável busca por técnicas sistemáticas de planejamento de experimento.

É fundamental que um planejamento experimental seja realizado no início de uma pesquisa, para a definição das condições experimentais, que permitam aquisição de resultados confiáveis, sendo esta uma das etapas mais críticas do trabalho científico, principalmente daqueles que têm como objetivo o desenvolvimento de tecnologias ou produtos que podem ser aplicados em grande escala (PERALTA-ZAMORA, MORAIS & NAGATA, 2005).

Para planejar experimentos, é necessário definir uma sequência de variáveis e coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 1996). No geral, a otimização de variáveis experimentais é realizada através de procedimentos que avaliam o efeito de apenas uma variável por vez, apresentando desvantagens, tais como o tempo gasto para a otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis que afetam o processo estudado (BRASIL et al., 2007).

Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis, o Planejamento Fatorial é o mais indicado quando se tem como objetivo avaliar simultaneamente os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo investigadas todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável, a partir de um número reduzido de experimentos, quando comparados aos processos que avaliam apenas uma variável por vez (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 1996; PERALTA-ZAMORA, MORAIS & NAGATA, 2005).

Em meio aos planejamentos experimentais de segunda ordem, o Delineamento Composto Central rotacional (DCCR) é o mais popular, sendo este uma técnica estatística baseada no emprego de planejamentos fatoriais. O DCCR é composto, basicamente, de um ponto central, que é executado em replicata, oferecendo uma estimativa interna do erro, e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos. Tal grupo de experimentos, estatísticos e matemáticos, podem ser usados no estudo das inter-relações entre uma ou mais

respostas (variáveis dependentes) com inúmeros fatores (variáveis independentes) (BARROS NETO, SCARMINIO & BRUNS, 1996).

A influência das variáveis em um planejamento é considerada significativa quando ocorre mudança na resposta, movendo-se do nível baixo (-) para nível alto (+). Tais influências podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Em se tratando do efeito principal, o mesmo é calculado como sendo a média dos efeitos individuais, permitindo definir qual é o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando os níveis codificados (sinais (+) e (-)). Em relação ao efeito de interação entre as variáveis, a estimativa do mesmo é calculada pela diferença entre as médias dos níveis (+) e (-) de cada variável. Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas, sendo as respostas dos ensaios experimentais independentes (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

A sensibilidade dos parâmetros estudados sobre as respostas de interesse é examinada através do Diagrama ou Gráfico de Pareto. O gráfico de Pareto é um recurso utilizado na estatística que permite organizar os dados em uma forma hierárquica, auxiliando a identificar e avaliar os parâmetros e as interações mais significativas sobre cada variável de resposta considerada durante um determinado processo. Quando uma variável apresenta um valor positivo no gráfico de Pareto, indica que o referido parâmetro influencia na resposta analisada no sentido de aumentá-la. Analogamente, um valor negativo referente a uma variável considerada, significa que a mesma contribui de forma a diminuir o valor da resposta analisada (SILVA et al., 2015).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a produção de ésteres metílicos (**EM**) e ésteres etílicos (**EE**) a partir do óleo bruto de Buriti (**OB**), por meio da otimização das condições do processo de transesterificação, para ambas as rotas de produção, visando alcançar maior rendimento de conversão. Tem-se, também, como objetivo, determinar as características físico-químicas para o óleo e seus respectivos EM e EE de Buriti, quanto a alguns padrões estabelecidos pela ANP para biodieseis, visando a possibilidade de classificar esta palmeira como mais uma oleaginosa brasileira para uso na produção de biocombustíveis.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O óleo do Buriti utilizado ao longo deste para a obtenção dos EM e EE, bem como o utilizado em algumas caracterizações físico-químicas, foi obtido da empresa *Amazon Oil Industry*, situada na cidade Ananindeua, estado do Pará.

3.1. Obtenção da Massa Molar do Óleo de Buriti

Utilizando-se dos dados físico-químicos do óleo de Buriti fornecidos pela empresa *Amazon Oil*, a Tabela 3 apresenta a média da composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo de Buriti e suas respectivas massas molares.

Tabela 3 – Composição percentual em ácidos graxos do óleo de Buriti e suas respectivas massas molares.

Ácidos Graxos	Átomos de Carbono	Composição Percentual	Massa Molar (g mol ⁻¹)
Ácido Valérico	05:0	0,8	102,13
Ácido Palmítico	16:0	16,5	256,40
Ácido Estearico	18:0	3,8	284,48
Ácido Oleico (ω-9)	18:1	65,0	282,47
Ácido Linoléico (ω-6)	18:2	12,5	280,45
Ácido Linolênico (ω-3)	18:3	1,0	278,43

Fonte: Adaptado *Amazon Oil* (2016).

De acordo com os dados, a composição do óleo de Buriti implica em 21,05 % de ácidos graxos saturados, principalmente o ácido palmítico e 78,5 % de ácidos graxos insaturados, principalmente o ácido oleico e linoleico, sendo estes, monoinsaturados e poliinsaturados.

Utilizando-se dos valores médios de composição percentual e massa molar de cada ácido graxo listados na Tabela 3, calculou-se a massa molar do óleo de Buriti, utilizando-se da Equação 1.

$$\text{Massa Molar Ácido Graxo} = \left[\frac{3 \times (\%AG \times MM_{AG}) + 38,04}{\Sigma \%AG} \right] \quad (1)$$

Onde $\%AG$ = porcentagem do ácido graxo presente no óleo; MM_{AG} = massa molar do ácido graxo; $\Sigma\%AG$ = somatório da porcentagem de todos os ácidos graxos constituintes do óleo, sendo este de 99,55; **38,04** = diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina.

3.2. Otimização para a Reação de Transesterificação de Ésteres Metílicos e Etilícos do Óleo do Buriti

Através de um levantamento bibliográfico (RODRIGUES, 2007; LIMA, 2016), selecionaram-se diferentes proporções mássicas entre óleo:álcool:catalisador, que apresentaram como resposta um maior rendimento, em se tratando da reação de transesterificação, a partir do óleo de Buriti. Desta forma, a fim de obter-se diferentes variáveis e analisar a influência das mesmas nos rendimentos das reações, utilizou-se o Planejamento Fatorial, onde foram determinadas variáveis com distintos níveis a ser empregados nos experimentos.

O Planejamento Fatorial foi empregado à um conjunto de reações de transesterificação, sendo o fatorial 2^n , onde 2 é um número de níveis, (+) e (-), e n o número de variáveis, neste caso, n é igual a 3. As variáveis consideradas são razão molar óleo:álcool, tempo reacional e teor de catalisador. Desta forma, foi realizado o planejamento fatorial 2^3 , um conjunto de 8 experimentos, onde combinou-se todos os possíveis níveis das variáveis.

As três variáveis e seus respectivos níveis aplicados ao óleo de Buriti, a fim de se realizar o planejamento fatorial para os EM de Buriti, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis e seus diferentes níveis aplicados no planejamento experimental 2^3 para a produção dos EM de Buriti.

Variáveis	Níveis				
	-1,73	-1	0	+1	+1,73
Razão óleo: álcool	1:8,64	1:9,00	1:9,50	1:10,00	1:10,36
Teor de KOH (%)	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7
Tempo Reacional (min)	11	40	80	120	149

Fonte: Autora.

Os níveis **-1,73** e **+1,73**, apresentados na Tabela 4, são referentes aos pontos axiais. Tais pontos determinam os termos quadráticos do modelo estatístico, a fim de explicar as variações

das respostas. Sendo assim, como foram utilizadas 3 variáveis para o planejamento, tem-se que $\sqrt{3} = 1,73$. Determinou-se os valores de tais níveis para as variáveis razão óleo:álcool, tempo reacional e teor de KOH através das Equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$\pm 1,73 = \frac{R - 9,5}{0,5} \quad (2)$$

$$\pm 1,73 = \frac{T - 80}{40} \quad (3)$$

$$\pm 1,73 = \frac{C - 2}{1} \quad (4)$$

As três variáveis e seus respectivos níveis aplicados ao óleo de Buriti, a fim de se realizar o planejamento fatorial para os EE, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Variáveis e seus diferentes níveis no planejamento experimental 2^3 para a produção dos EE de Buriti.

Variáveis	Níveis				
	-1,73	-1	0	+1	+1,73
Razão óleo: álcool	1:9,8	1:12,0	1:15,0	1:18,0	1:20,2
Teor de KOH(%)	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7
Tempo Reacional (min)	33	40	50	60	67

Fonte: Autora.

Assim como para o planejamento do biodiesel metílico de Buriti, os níveis **-1,73** e **+1,73**, apresentados na Tabela 5 para o planejamento do biodiesel etílico, são referentes aos pontos axiais. Os valores destes níveis para as variáveis razão óleo:álcool, tempo reacional e teor de KOH foram determinados utilizando-se das Equações 5, 6 e 7, respectivamente.

$$\pm 1,73 = \frac{R - 15}{3} \quad (5)$$

$$\pm 1,73 = \frac{T - 50}{10} \quad (6)$$

$$\pm 1,73 = \frac{C - 2}{1} \quad (7)$$

3.3. Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etilícos do Buriti

A partir do óleo de Buriti, foram produzidos ésteres por meio da reação de transesterificação homogênea, via catálise básica, empregando como o catalisador da reação o hidróxido de potássio (KOH), e álcoois anidros, sendo estes metanol e etanol, para a preparação de alcóxidos. As reações de transesterificação foram executadas em Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP).

Primeiramente, os alcóxidos foram preparados pela dissolução do KOH no álcool correspondente (metanol ou etanol), sob agitação constante. Após a completa dissolução do catalisador, o alcóxido foi adicionado vagarosamente ao óleo a ser transesterificado, contido em um erlenmeyer, sendo submetido à uma agitação vigorosa em um agitador magnético, conforme mostrado na Figura 16, durante o tempo de reação estudado correspondente.

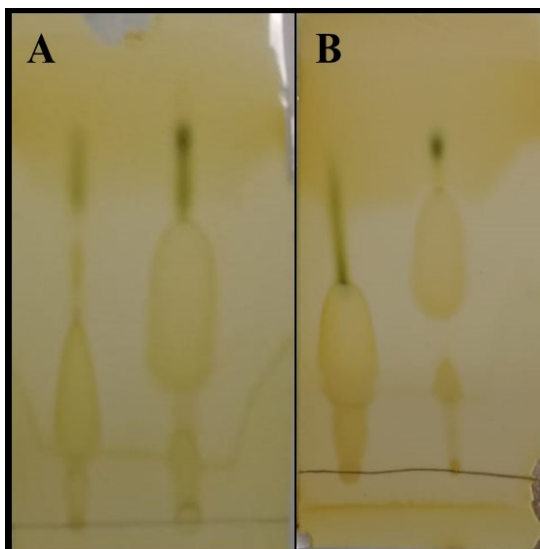
Figura 16 – Óleo de Buriti sob agitação após a adição do alcóxido.



Fonte: Autora.

A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), sendo esta realizada utilizando-se placa de alumínio com sílica gel 60, dimensão 20x20 cm, marca Macherey-Nagel e, tendo como fase móvel, uma mistura 95 % hexano, 2,5 % acetato de etila e 2,5 % ácido acético, com revelação em cuba com iodo. As análises realizadas, via CCD, para a produção de ésteres da rota metílica e etílica estão apresentadas na Figura 17, sendo **A** referente aos EM e **B**, referente aos EE.

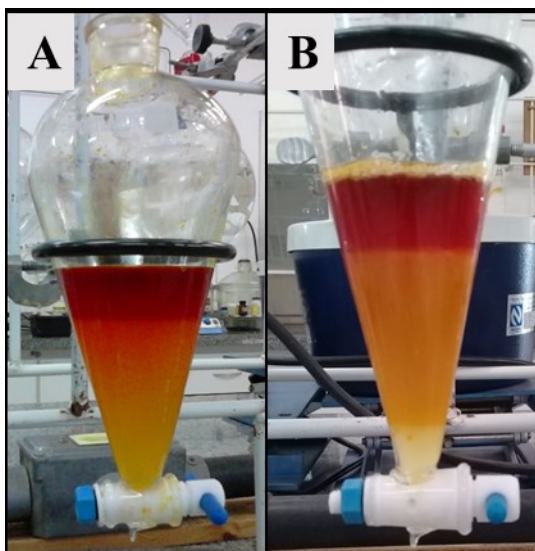
Figura 17 – CDD dos EM (A) e dos EE (B) do Buriti.



Fonte: Autora.

Ao término do tempo estipulado para cada reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e deixada em repouso, a fim de obter-se a separação de fases por meio da decantação, como apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Separação dos EM (A) e dos EE (B) de Buriti.

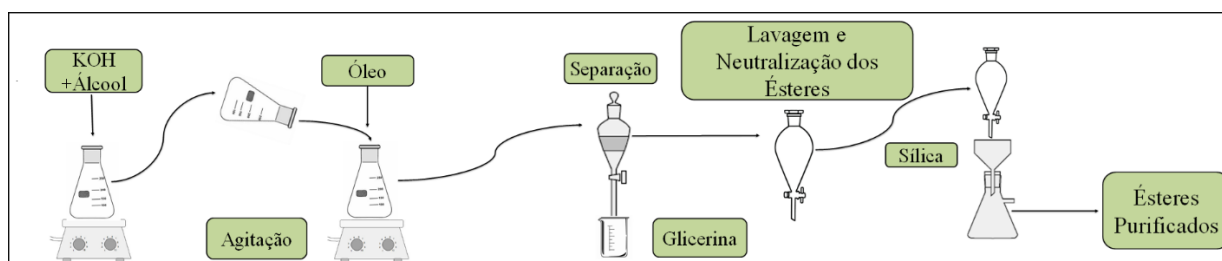


Fonte: Autora.

Após o período de repouso, a fase inferior, que é constituída de glicerina e alcóxido em excesso, foi escoada e, a fase superior, onde encontram-se os ésteres, passou por um processo de lavagem com água destilada morna e solução de HCl com concentração 1 mol L^{-1} , com o

objetivo de remover os vestígios de glicerina, alcóxido e eventuais sabões formados durante a reação de transesterificação. Repetiu-se este processo até que a água de lavagem apresentasse o mesmo pH antes e após o escoamento da mesma, indicando assim, a neutralização dos ésteres produzidos. Tais ésteres foram submetidos à filtração em funil de placa sinterizada nº1 com uma camada de sílica Tixosil 333, marca Rhodia, para remoção de água e impurezas persistentes à lavagem. Após, com o auxílio da balança analítica, mediu-se a massa do produto obtido a fim de se verificar o rendimento em massa. O procedimento empregado para a obtenção dos ésteres metílicos e etílicos do Buriti está apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma do procedimento empregado para a obtenção dos EM e EE do Buriti.



Fonte: Autora.

3.4. Caracterizações Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos e Etílicos do Buriti

3.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados com as amostras de óleo e dos EM e EE do Buriti no Laboratório Multiusuários – LEMUP, localizado no CT-INFRA 3 na UFU- Campos Pontal, utilizando o espectrômetro do modelo Cary630 FTIR, com cristal de ATR, da marca Agilent Technologies, na faixa de 4000 – 650 cm^{-1} .

3.4.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A análise por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H foi realizada com as amostras do óleo de Buriti e seus respectivos ésteres metílico e etílico no laboratório Multiusuários do IQ-UFU. As amostras foram preparadas pela dissolução de 40 mg de amostra, previamente secas, em 0,5 mL de CDCl_3 e analisadas pelo equipamento da marca Bruker AscendTM 400 (400 MHz).

Os deslocamentos químicos do espectro do RMN de ^1H foram definidos pelo sinal do tetrametilsilano (TMS) em 0 ppm. O espectro unidimensional de RMN de ^1H foi realizado a temperatura de 27 °C com um tempo de espera entre cada aquisição de 2 s, aquisição de transientes em uma janela espectral de 16 ppm e 32 k de número de pontos.

3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação termogravimétrica foi realizada com as amostras de EM e EE de Buriti no Laboratório Multiusuários do IQ-UFU. Utilizando-se, aproximadamente, 5,0 mg das amostras, a análise foi realizada no equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H, no intervalo de temperatura de 30 °C – 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante de 50 mL min^{-1} , com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

3.4.4. Análise dos Parâmetros Físico-Químicos dos Ésteres Metílico e Etilico

Dentre as características físico-químicas utilizadas para caracterizar o óleo, bem como para os biodieseis, o presente trabalho realizou para os EM e EE, as seguintes caracterizações: Determinação do teor de ésteres, densidade relativa, índice de acidez e viscosidade cinemática.

3.4.4.1. Determinação do Teor de Ésteres

A determinação do teor de ésteres dos produtos das reações de transesterificação foi executada utilizando o cromatógrafo a gás da marca Thermo, modelo Focus GC, com coluna capilar com fase estacionária de poli(etilenoglicol), marca Carbowax, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme. As análises foram realizadas com isoterma de 190 °C e tempo total de 7 min, injeção Split, com divisão de fluxo 1:10 e temperatura do forno de 250 °C; detecção por ionização em chama e temperatura do detector a 250 °C.

Com o auxílio de uma pipeta automática, amostras de, aproximadamente, 5,0 μL de biodiesel foram diluídas em 120 μL de padrão interno, sendo este o heptadecanoato de metila ou etila, a depender da amostra analisada, em concentrações de 0,5 mg mL^{-1} . Procedeu-se a injeção de 1,0 μL de cada uma das amostras diluídas + 1,0 μL de ar e analisaram-se os cromatogramas obtidos. Por meio das áreas dos picos do analito e do padrão interno, obtidos

no cromatograma, calculou-se o teor total de ésteres e a porcentagem relativa de cada éster na mistura, através das Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\text{Teor de ésteres (\%)} = \frac{(A_T - A_{PI})}{A_{PI}} \times \frac{(C_{PI} - V_{PI})}{m_B} \times 100 \quad (8)$$

Onde, A_T = Área total integrada dos picos; A_{PI} = Área do pico do padrão interno; C_{PI} = Concentração da solução padrão interno em mg mL^{-1} ; V_{PI} = Volume da solução de padrão interno em mL e m_B = massa do biodiesel em mg.

$$\% \text{ Relativa} = \frac{A'}{A} \times 100 \quad (9)$$

Onde, A' = Área do pico do éster e A = Área total dos picos de ésteres.

3.4.4.2. Determinação da Densidade Relativa

As determinações das densidades relativas dos ésteres de Buriti foram realizadas tendo como base o método de análise 985.19 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists*.

Inicialmente, foi realizada a limpeza do picnômetro, sendo o mesmo lavado com álcool etílico e éter etílico e, posteriormente, seco a temperatura ambiente até obter-se massa constante. Em seguida, a fim de calibrar o picnômetro, completou-se o volume do mesmo com água destilada, e após secar os excessos com papel absorvente, aferiu-se a massa, registrando a temperatura da água destilada no momento da medida. Posteriormente, lavou-se novamente o picnômetro com álcool etílico, e após seco, mediu-se a massa do picnômetro padronizado contendo os respectivos EM e EE de Buriti, conforme apresentando na Figura 20. O procedimento foi realizado em triplicata, fazendo-se uma posterior média das densidades, para cada amostra de éster do Buriti, havendo a lavagem do picnômetro entre cada medição.

Figura 20 – Picnômetro contendo ésteres, a fim de determinar a densidade relativa.



Fonte: Autora.

As médias aritméticas dos resultados para cada amostra foram aplicadas na fórmula apresentada na Equação 10.

$$d_{\text{óleo/água}} = \frac{m' - m}{m'' - m} \quad (10)$$

Onde **m** = massa do picnômetro vazio em gramas; **m'** = massa do picnômetro com amostra em gramas; **m''** = massa do picnômetro com água em gramas.

3.4.4.3. Determinação do Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez para os biodieseis de Buriti foi realizada com base nos métodos ASTM D445-03/ASTM D446-95.

Para a padronização da solução alcalina, pesou-se aproximadamente 0,4 g de biftalato de potássio (P.A.), previamente seco em estufa a 120 °C por 2 h, em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se, também, 75 mL de água destilada e 2 gotas do indicador Fenolftaleína 1 % e homogeneizou-se a solução. A solução foi titulada com a solução a ser padronizada, no caso, o hidróxido de potássio.

Os cálculos de padronização foram realizados utilizando a Equação 11.

$$C = \frac{m}{V.M} \quad (11)$$

Onde, **C** = Concentração real da solução padronizada, em mol L⁻¹; **m** = Massa de biftalato de potássio, em gramas; **V** = Volume de solução de KOH utilizado, em litros; **M** = Massa molar do biftalato em g mol⁻¹.

Com o auxílio de uma balança analítica, pesou-se aproximadamente 2,0 g das amostras em um erlenmeyer de 100 mL e, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, foram colocados 25 mL de uma solução neutra de éter etílico-etanol (2:1, v:v). Foram adicionados, ainda, 2 gotas do indicador Fenolftaleína 1 % e homogeneizou-se a solução. Titulou-se esta solução contendo a amostra com uma solução padronizada de hidróxido de potássio (KOH), preparada na concentração nominal de 0,1 mol L⁻¹, até ser observado o ponto final da titulação, ou seja, até que a solução atingisse uma coloração rósea persistente.

A determinação do índice de acidez é calculada em função do volume de solução alcalina consumida na titulação. Os resultados obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação 12.

$$i = \frac{C.V.M}{m} \quad (12)$$

Onde, **i** = Índice de acidez em mg KOH/g óleo; **C** = Concentração da solução padronizada de KOH, em mol L⁻¹; **V** = Volume de solução de KOH gasto na titulação, em litros; **M** = massa molar do KOH, em mg mol⁻¹; **m** = massa da amostra, em gramas.

3.4.4.4. Determinação da Viscosidade Cinemática

As determinações da viscosidade cinemática para os EM e EE de Buriti foram realizadas conforme os métodos ASTM D445-03/ASTM D446-00.

Primeiramente, utilizando-se um viscosímetro capilar de *Cannon Fenske* adaptado em um pipetador de borracha, imerso em banho termostatizado a 40 °C juntamente com um termômetro de mercúrio, avaliou-se a viscosidade da água destilada, a fim de calibrar o viscosímetro.

Preencheu-se o viscosímetro com água até a metade do primeiro reservatório e, em seguida, com o auxílio do pipetador de borracha, sugou-se a água até a metade do terceiro reservatório, deixando o líquido escoar posteriormente. Quando a água passou pela primeira marcação inicial do viscosímetro, o cronômetro foi acionado, a fim de se marcar o tempo que o líquido levava para escoar por todo o capilar, atingindo assim a marcação final do

viscosímetro. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de ésteres, conforme ilustrado pela Figura 21.

Figura 21 – Viscosímetro contendo ésteres, a fim de determinar a viscosidade cinemática.



Fonte: Autora.

Uma vez determinada a constante de calibração do viscosímetro, os tempos de fluxo das amostras de biodiesel foram medidos em triplicata e os valores de viscosidade calculados. Os valores de viscosidade foram determinados a partir da Equação 13.

$$\nu = C \times t \quad (13)$$

Onde, ν = Viscosidade cinemática da amostra, em $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$; C = Constante de calibração do viscosímetro, em $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$; t = tempo de fluxo, em segundos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Obtenção da Massa Molar do Óleo de Buriti

A partir dos valores de composição percentual e massa molar de cada ácido graxo listados na Tabela 3, contida no item 3.1, calculou-se a massa molar de cada ácido graxo contido no óleo de Buriti, a partir da Equação 1.

Após a realização dos cálculos, efetuados para cada ácido graxo, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Ácidos graxos e suas respectivas massas molares constituintes do óleo de Buriti.

Ácidos Graxos	Fração Mássica ($\text{g}_{\text{AG}} \text{mol}_{\text{óleo}}^{-1}$)
Ácido Valérico	2,8443
Ácido Palmítico	127,8738
Ácido Esteárico	32,5308
Ácido Oleico (ω -9)	553,6885
Ácido Linoléico (ω -6)	106,0263
Ácido Linolênico (ω -3)	8,7728
Total	831, 7365

Fonte: Autora.

Após a obtenção da fração mássica de cada ácido graxo constituinte do óleo, apresentados na Tabela 6, somou-se as mesmas, obtendo-se o resultado médio de $831,7365 \text{ g mol}^{-1}$, sendo este o valor correspondente a massa molar do óleo de Buriti.

4.2. Otimização para a Reação de Transesterificação de Ésteres Metílicos e Etilícos do Óleo do Buriti

A partir do Planejamento Fatorial, apresentado no item 3.2, realizou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (**DCCR**), obtendo-se um planejamento que consiste em 3 pontos centrais, sendo estes as médias dos níveis aplicados no Planejamento Fatorial 2^3 , e 6 pontos axiais, sendo que estes determinam os termos quadráticos das variáveis. O Planejamento

Fatorial juntamente com o DCCR, aplicados para a rota metílica e etílica, resultou em um conjunto de 17 reações de transesterificações do biodiesel de Buriti.

A Matriz do Planejamento Composto Central Rotacional obtida para a otimização da reação de transesterificação do biodiesel de Buriti, bem como o rendimento em teor de ésteres adquiridos a partir das reações de transesterificação, estão apresentadas pela Tabela 7, para a rota metílica, e pela Tabela 8 para a rota etílica.

Tabela 7 – Matriz do Planejamento Composto Central Rotacional para otimização da reação de transesterificação dos EM de Buriti.

Experimentos	Razão molar	Tempo (min)	Catalisador (%)	Rendimento (%ésteres)
1	-	-	-	61,84
2	+	-	-	67,53
3	-	+	-	61,30
4	+	+	-	60,87
5	-	-	+	87,84
6	+	-	+	98,82
7	-	+	+	96,74
8	+	+	+	95,63
9	0	0	0	93,66
10	0	0	0	94,40
11	0	0	0	90,25
12	-1,73	0	0	92,71
13	+1,73	0	0	91,91
14	0	-1,73	0	89,71
15	0	+1,73	0	90,06
16	0	0	-1,73	5,16
17	0	0	+1,73	62,70

Fonte: Autora.

Tabela 8 – Matriz do Planejamento Composto Central Rotacional para a otimização da reação de transesterificação dos EE de Buriti.

Experimentos	Razão molar	Tempo (min)	Catalisador (%)	Rendimento(%ésteres)
1	-	-	-	1,85
2	+	-	-	1,39
3	-	+	-	6,09
4	+	+	-	22,91
5	-	-	+	67,93
6	+	-	+	93,35
7	-	+	+	79,06
8	+	+	+	98,06
9	0	0	0	75,24
10	0	0	0	82,51
11	0	0	0	84,53
12	-1,73	0	0	27,43
13	+1,73	0	0	93,98
14	0	-1,73	0	87,99
15	0	+1,73	0	58,83
16	0	0	-1,73	1,81
17	0	0	+1,73	92,80

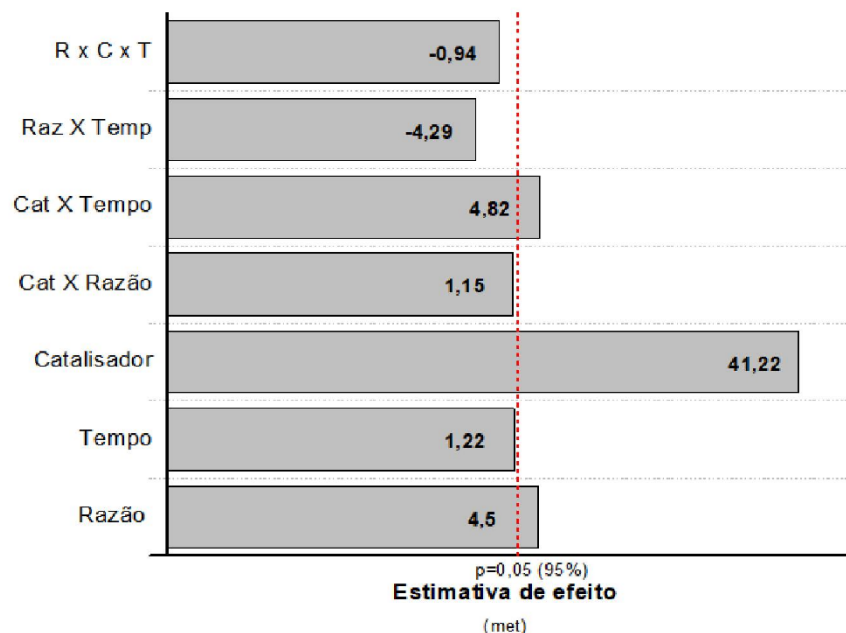
Fonte: Autora.

A partir da matriz de planejamento composto central rotacional, observou-se que o maior rendimento para os EM, em porcentagem de ésteres, foi obtido com uma razão molar óleo: metanol de 1:10, 3 % de catalisador (KOH) e tempo de reação de 40 min, sendo este de 98,82 %. Para os EE, o maior rendimento em porcentagem de ésteres foi obtido com uma razão molar óleo: etanol de 1:18, 3 % de catalisador (KOH) e tempo de reação de 60 min, sendo este de 98,06 %.

O gráfico de Pareto para o planejamento fatorial metílico e para o planejamento fatorial etílico está apresentado nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Para estes, foram utilizados como nível de confiança 95 % para os cálculos dos efeitos lineares e também em relação aos efeitos de primeira ordem para os valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e a linha vertical tracejada corresponde ao valor de $p = 0,05$. Se as variáveis

apresentarem valores de p iguais ou superiores a 0,05, então, as mesmas apresentam interações significativas a 95 % de confiança.

Figura 22 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial 2^3 para os EM de Buriti.

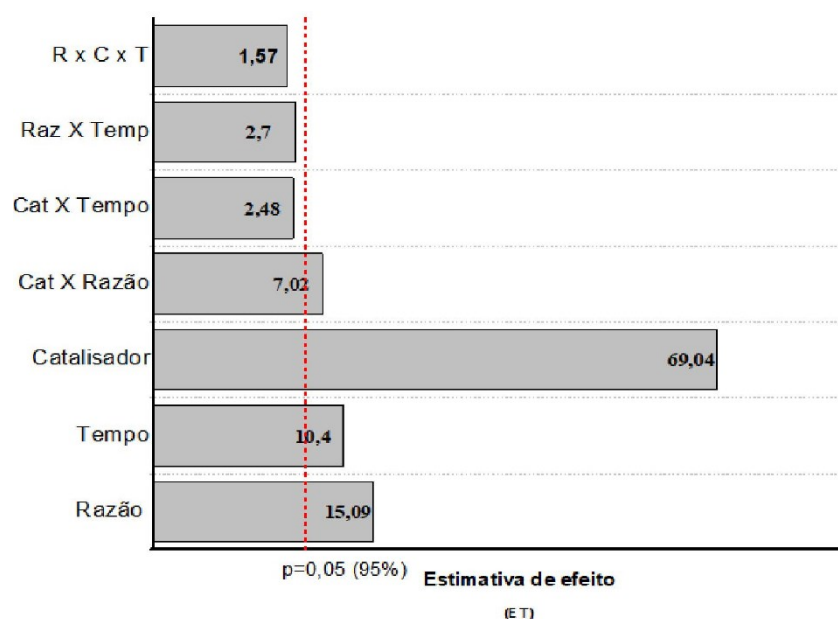


Fonte: Autora.

Analisando-se o Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial dos EM, apresentado na Figura 22, é possível afirmar que as variáveis catalisador e razão molar são significativas estatisticamente, pois, como observado no gráfico, ambas possuem valor de estimativa de efeito que ultrapassam o valor de $p = 0,05$ no nível de confiança de 95 %, sendo que a variável catalisador apresenta um valor significativamente maior, levando-se a concluir que esta é a variável que apresenta maior influência nos resultados de rendimento em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração parâmetros estudados. Concernente a outra variável, o tempo reacional, é observado que esta não é significativa estatisticamente, pois, como observado no gráfico, o valor de estimativa de efeito, apesar de próximo, é inferior ao valor de $p = 0,05$, no nível de confiança de 95 %. Em se tratando das interações entre as variáveis, verifica-se que apenas a interação Catalisador x Tempo reacional é significativa estatisticamente, uma vez que apresenta valor de estimativa de efeito superior a $p = 0,05$. Observa-se que 5 das 7 condições estudadas apresentam estimativa de efeito positivas, ou seja, elevando-se a quantidade das mesmas no processo reacional, há a tendência do rendimento da reação, em teor de ésteres, aumentar. Porém, na prática, tal afirmativa é verdadeira apenas para as condições que se mostraram significativas estatisticamente. É importante ressaltar que, tal

interpretação só pode ser feita se as quantidades das variáveis estiverem contidas dentro dos intervalos estudados. Verificou-se, também, que a interação entre as três variáveis e a interação Razão molar x Tempo reacional apresentaram valor de estimativa de efeito negativos, ou seja, o aumento e excesso de tais fatores na reação, dentro dos intervalos adotados, resultaria em um menor rendimento em porcentagem de ésteres.

Figura 23 – Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial 2^3 para os EE de Buriti.



Fonte: Autora.

Analisando-se o Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial dos EE, apresentado na Figura 23, pode-se concluir que todas as três variáveis estudadas, sendo elas catalisador, tempo reacional e razão molar, são significativas estatisticamente, pois como observado no gráfico, possuem valor de estimativa de efeito superior ao valor de $p = 0,05$ no nível de confiança de 95 %. Assim como para o planejamento fatorial para a otimização da obtenção dos ésteres metílicos, a variável catalisador apresenta um valor significativamente maior, sendo esta a variável que possui maior influência nos resultados de rendimento da conversão em porcentagem de ésteres, dentro dos parâmetros analisados. Em relação as interações entre as variáveis, observe-se que apenas a interação Catalisador x Razão molar é significativa estatisticamente, uma vez que apresenta valor de estimativa de efeito superior a $p = 0,05$, as demais interações entre as variáveis apresentaram valor de estimativa de efeito inferior a $p = 0,05$. Verifica-se, ainda, que todas as variáveis e suas interações exibem estimativa de efeito positiva, isto é, elevando-se a quantidade das variáveis que se mostram

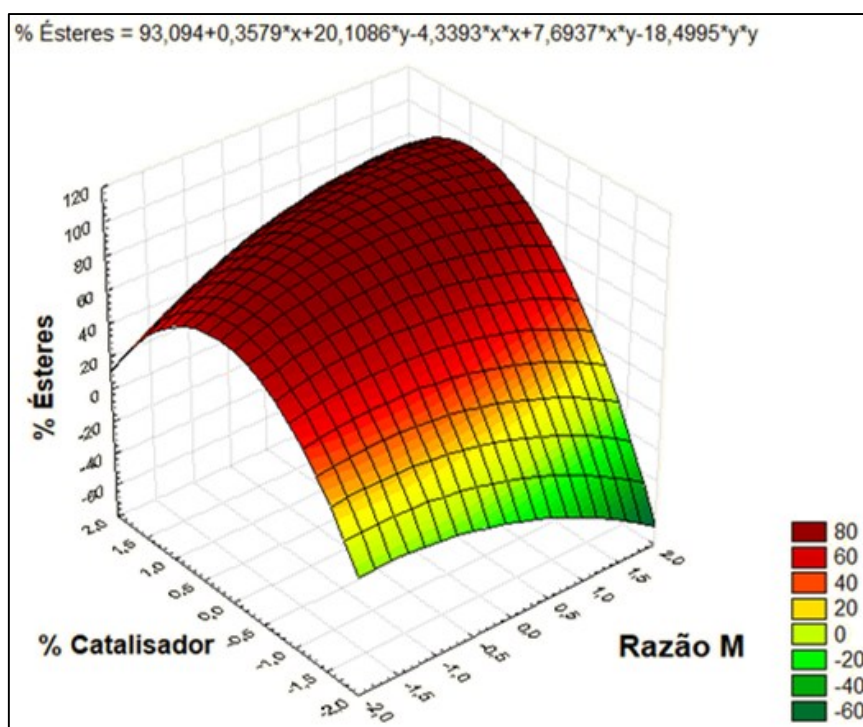
significativas estatisticamente, dentro dos intervalos estudados, há a tendência do rendimento da reação, em teor de ésteres, aumentar.

Quando executa-se um planejamento fatorial, define-se apenas alguns níveis das variáveis. O delineamento do tipo superfície de resposta mostra-se importante pois permite a obtenção de conclusões mais gerais, se comparados aos experimentos fatoriais. A técnica de superfície de resposta, por sua vez, possibilita verificar qual é a melhor configuração para os níveis em todo o intervalo considerado.

As Superfícies de Respostas são constituídas a partir dos resultados obtidos com o Delineamento Composto Central e foram utilizadas com o intuito de otimizar os níveis das variáveis na reação de transesterificação, a fim de se obter um máximo rendimento de biodiesel, em porcentagem de ésteres, pela rota metílica e etílica, a partir do óleo de Buriti.

É importante ressaltar que, as observações e constatações realizadas para as superfícies de respostas são referentes aos valores contidos dentro dos intervalos estudados para cada variável. As superfícies de respostas geradas para a reação de transesterificação realizada pela rota metílica estão apresentadas nas Figuras 24, 25 e 26.

Figura 24 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação metílica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Razão Molar.

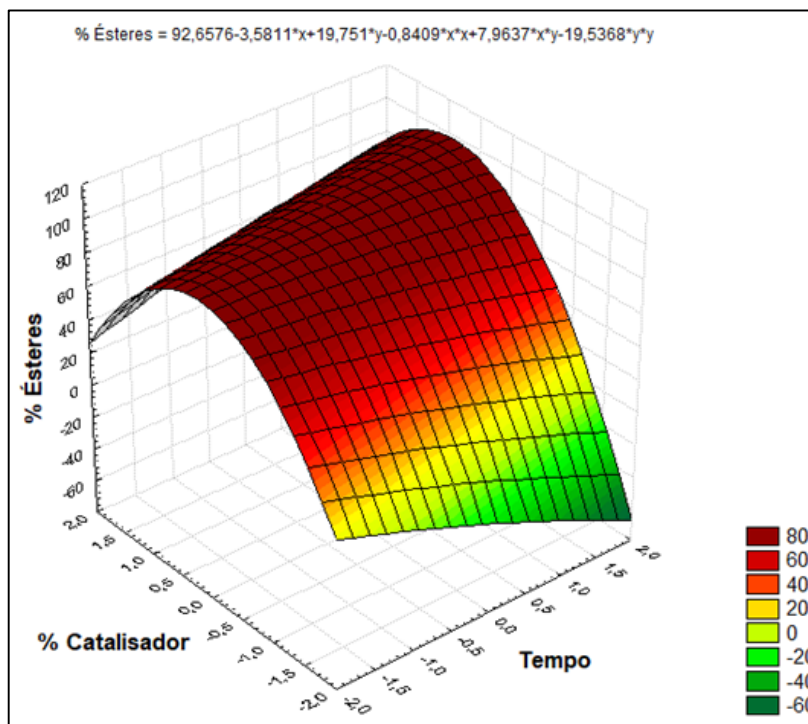


Fonte: Autora.

Analisando-se a superfície de resposta gerada para as interações entre as variáveis porcentagem de catalisador e razão molar, tendo como resposta a porcentagem de ésteres para a rota metílica, apresentada na Figura 24, é observado um comportamento parabólico de tal superfície. Como demonstrado pela legenda, a porcentagem de ésteres aumenta do verde com o tom mais escuro até o vinho, onde são indicados os maiores valores de teor de ésteres. Examinando-se, ainda, a Figura 24, constata-se que baixos teores de catalisador combinados com altos valores de razão molar não favorecem o rendimento em porcentagem de ésteres. Entretanto, o rendimento da reação é favorecido quando se tem como condição reacional altos teores de catalisador combinados com baixos valores de razão molar, estando representado por um vermelho intenso na superfície de resposta. Observa-se, também, que o rendimento em porcentagem de ésteres não é favorecido quando se tem baixos valores de ambas as variáveis, o que se é esperado, uma vez que nesta condição há uma baixa concentração do íon metóxido (CH_3O^-) na mistura. Finalmente, observa-se que altos valores de ambas as variáveis no processo reacional favorecem, consideravelmente, o rendimento em porcentagem de ésteres, estando representado em vinho na superfície de resposta. Desta forma, a melhor condição reacional para a obtenção máxima em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração a interação entre as variáveis porcentagem de catalisador e razão molar, se dá com a porcentagem de catalisador entre +0,5 e +1,0 e +1,5 de razão molar, sendo estes valores correspondentes a escala da superfície de resposta.

As observações realizadas sobre a superfície de resposta estão de acordo com o que foi analisado no gráfico de Pareto, gerado para os ésteres metílicos, apresentado na Figura 22, onde as variáveis catalisador e razão molar são significativas estatisticamente, sendo que o catalisador é a variável que apresenta maior influência nos resultados de rendimento em porcentagem de ésteres, o que explica o fato de mesmo com baixos valores de razão molar, ainda ser possível conseguir bons rendimentos, desde que se tenha uma alta porcentagem de catalisador, respeitando os intervalos estudados.

Figura 25 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação metílica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Tempo Reacional.



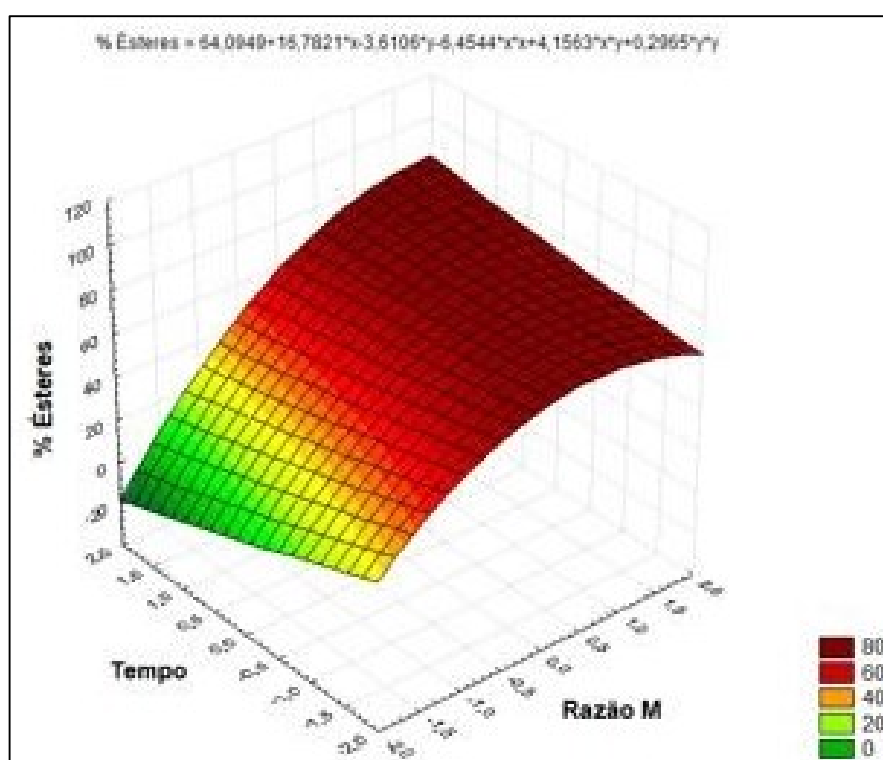
Fonte: Autora.

Considerando-se a superfície de resposta gerada para as interações entre as variáveis porcentagem de catalisador e tempo reacional, tendo como resposta a porcentagem de ésteres para a rota metílica, apresentada na Figura 25, observa-se que baixos teores de catalisador em um maior tempo de reação é uma condição que não favorece o bom rendimento em porcentagem de ésteres, como representado por um verde escuro na superfície de resposta. Entretanto, o rendimento, em teor de ésteres, é favorecido, se comparado a condição anterior, quando tem-se como condição reacional altas quantidades de catalisador em um menor tempo de reação. Verifica-se, ainda, que o rendimento em porcentagem de ésteres não é favorecido quando se tem baixos níveis de ambas as variáveis, ocorrendo um baixo percentual de conversão. Por fim, observa-se que altos valores de ambas as variáveis no processo reacional favorecem o rendimento em porcentagem de ésteres, estando representado em vinho na superfície de resposta. Desta forma, a melhor condição reacional para a obtenção máxima em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração a interação entre as variáveis porcentagem de catalisador e tempo reacional, se dá com a porcentagem de catalisador entre +0,5 e +1,0 e +1,5 de tempo reacional, sendo estes valores correspondentes a escala da superfície de resposta.

A superfície de resposta em questão corrobora com o que foi analisado no gráfico de Pareto, gerado para os ésteres metílicos, apresentado pela Figura 22, onde a variável catalisador

é significativa estatisticamente, apresentando considerável influência nos resultados de rendimento em porcentagem de ésteres e, a variável tempo reacional não é significativa estatisticamente, se analisadas individualmente. Porém, em se tratando da interação entre as variáveis, apesar da variável catalisador apresentar grande influência no processo reacional, a interação da mesma com o tempo em altos níveis, otimiza o processo, resultando em um produto como maior rendimento em teor de ésteres.

Figura 26 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação metílica da porcentagem de Ésteres em função do Tempo Reacional e Razão Molar.



Fonte: Autora.

Considerando-se a superfície de resposta gerada para as interações entre as variáveis tempo reacional e razão molar, tendo como resposta a porcentagem de ésteres para a rota metílica, apresentada na Figura 26, observa-se que altos valores de razão molar em um menor de tempo de reação é uma condição que beneficia o bom rendimento em teor de ésteres, como representado pela extremidade inferior em vinho na superfície de resposta. Entretanto, o rendimento em porcentagem de ésteres não é favorecido, se comparado a condição anterior, quando tem-se como condição reacional baixos valores de razão molar em um maior de tempo de reação. Observa-se, ainda, que baixos níveis de ambas as variáveis não favorece um bom rendimento em teor de ésteres. Por fim, observa-se que altos valores de ambas as variáveis no

processo reacional favorecem o rendimento em porcentagem de ésteres, estando representado pela extremidade superior em vinho na superfície de resposta. Desta forma, a melhor condição reacional para a obtenção máxima em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração a interação entre as variáveis tempo reacional e razão molar, se dá em uma maior quantidade de tempo reacional e valores de razão molar entre +1,0 e +1,5, sendo estes valores correspondentes a escala da superfície de resposta.

Tais observações estão de acordo com o que foi analisado no gráfico de Pareto, gerado para os ésteres metílicos, onde a variável razão molar é significativa estatisticamente e a variável tempo reacional não é significativa estatisticamente, se analisadas individualmente. Como observado na superfície de resposta em questão, a variável razão molar apresentou relevante influência e, conforme há o aumento do nível da mesma, melhores os resultados de conversão. Isto se dá, pois, com o excesso de álcool (dentro dos intervalos estudados) a reação se processa em melhores condições, uma vez que, a reação de transesterificação é reversível. Desta forma, o excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio, garantindo, assim, um maior rendimento dos produtos na reação direta.

A reação em estudo, bem como as condições em que a mesma é realizada, não se trata de um fenômeno matemático e sim de um fenômeno que está sujeito a influências externas. Sendo assim, foi construído um modelo matemático que melhor se ajuste aos valores obtidos como resposta, no caso a porcentagem de ésteres, em função das variáveis e suas interações. A equação do modelo matemático obtida para os EM está representada pela Equação 14.

$$\hat{Y} = 92,50 - 1,25X_1 - 2,32X_2 + 16,02X_3 + 0,77X_1^2 - 19,71X_3^2 - 6,13X_1X_2 - 1,43X_1X_2X_3 \quad (14)$$

A validade do modelo estatístico é aferida através da Análise de Variância (ANOVA), que é uma ferramenta estatística utilizada para identificar e quantificar diferenças na resposta do experimento, quando tem-se mais que duas populações (variáveis e seus respectivos níveis). Tal método analisa a variabilidade total de um conjunto de observações em uma soma dos quadrados dos componentes que estão associados com fontes específicas definidas de variação (MONTOMERY; RUNGER, 2009). Os resultados obtidos através da ANOVA realizada para os EM estão apresentados na Tabela 9.

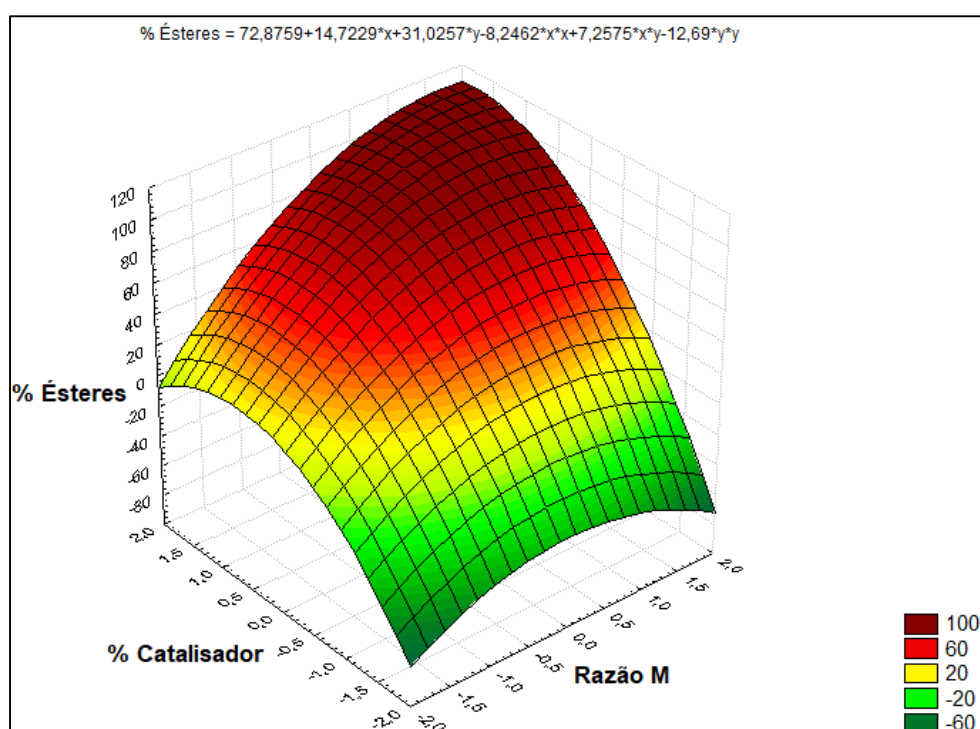
Tabela 9 – ANOVA para avaliação do modelo estatístico quadrático ajustado para os EM.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº G.L.	Média Quadrática	F
Regressão	8271,71	10	827,17	
Resíduos	746,68	6	124,45	37,60
Falta de Ajuste	736,88	4	184,22	
Erro Puro	9,80	2	4,90	
Total	9018,38	16		
% Variação Explicada (R^2 ajustado)			91,72	
% Variação Explicável (R^2)			99,89	

Fonte: Autora.

Considerando-se o valor obtido de R^2 ajustado contido na Tabela 9, pode-se constatar que 91,72 % da variabilidade que existe nas observações deste experimento são explicadas pelo modelo estatístico realizado para os EM.

As superfícies de respostas geradas para a reação de transesterificação realizada pela rota etílica estão representadas nas Figuras 27, 28 e 29.

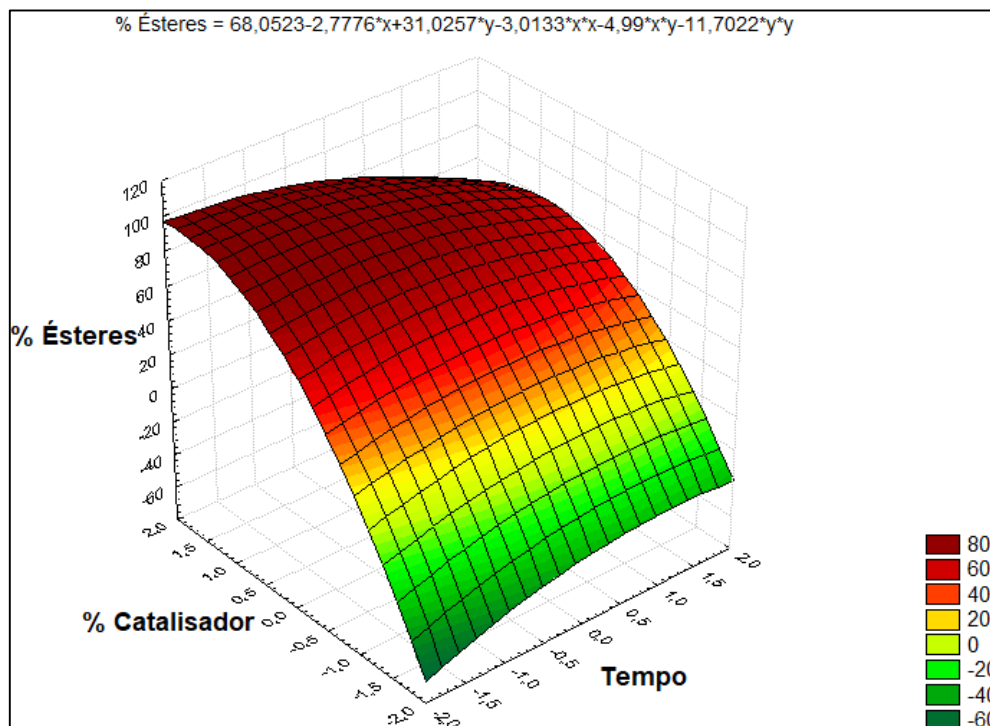
Figura 27 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação etílica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Razão Molar.

Fonte: Autora.

Considerando-se a superfície de resposta gerada para as interações entre as variáveis porcentagem de catalisador e razão molar, tendo como resposta a porcentagem de ésteres para a rota etílica, apresentada na Figura 27, constata-se que, assim como para a rota metílica, baixos teores de catalisador combinados com altos valores de razão molar não favorecem o rendimento em porcentagem de ésteres, bem como para baixos valores de ambas as variáveis, estando estas áreas representadas em verde na superfície de resposta. O resultado desta última condição se é esperado, uma vez que há uma baixa concentração do íon etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) na mistura. Quando se tem como condição reacional altas porcentagens de catalisador combinadas com baixos valores de razão molar, ocorre um modesto favorecimento do rendimento percentual de ésteres. Por fim, observa-se que altos valores de ambas as variáveis no processo reacional favorecem, consideravelmente, o rendimento em porcentagem de ésteres, estando representado em vinho na superfície de resposta. Desta forma, a melhor condição reacional para a obtenção máxima em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração a interação entre as variáveis porcentagem de catalisador e razão molar, se dá com +1,5 da porcentagem de catalisador e também, de razão molar, sendo estes valores correspondentes a escala da superfície de resposta.

As observações realizadas sobre a superfície de resposta confirmam o que foi analisado no gráfico de Pareto, gerado para os ésteres etílicos, apresentado pela Figura 23, onde as variáveis catalisador e razão molar são significativas estatisticamente, sendo que, assim como para a rota metílica, o catalisador é a variável que apresenta maior influência nos resultados de rendimento em porcentagem de ésteres, o que explica o fato de mesmo com baixos valores de razão molar, ainda ser possível conseguir conversão, mesmo que parcial, desde que se tenha uma quantidade suficiente de catalisador, respeitando os intervalos estudados. Em se tratando da interação entre as variáveis, o gráfico de Pareto informa que a interação, entre ambas as variáveis, é significativa estatisticamente, sendo isto comprovado através da superfície de resposta, onde é comprovado que com uma porcentagem mínima destas variáveis ocorre conversão, mesmo que parcial.

Figura 28 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação etílica da porcentagem de Ésteres em função da porcentagem de Catalisador e Tempo Reacional.



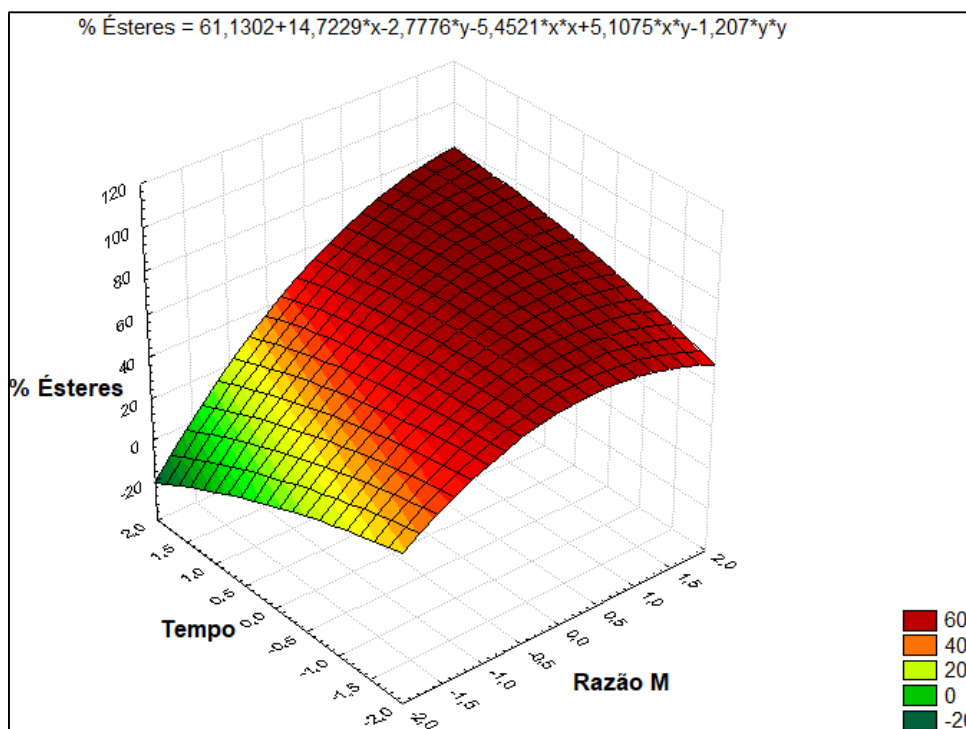
Fonte: Autora.

Analizando-se a superfície de resposta gerada para as interações entre as variáveis porcentagem de catalisador e tempo reacional, tendo como resposta a porcentagem de ésteres para a rota etílica, apresentada na Figura 28, observa-se que baixos teores de catalisador em um maior tempo de reação não propicia um bom rendimento em porcentagem de ésteres, bem como para baixos valores de ambas as variáveis. Observa-se, ainda, que altas porcentagens de catalisador em um menor tempo de reação é a condição reacional que mais favorece o rendimento em teor de ésteres. Quando se tem como condição reacional altos valores de ambas as variáveis, ocorre o favorecimento do rendimento em porcentagem de ésteres, porém, menor do que a condição anterior. Este resultado se deve, provavelmente, ao fato desta condição favorecer a reação de saponificação, diminuindo assim, o rendimento dos ésteres. Desta forma, a melhor condição reacional para a obtenção máxima em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração a interação entre as variáveis porcentagem de catalisador e tempo reacional, se dá com a porcentagem de catalisador entre em +1,5 e -1,5 de tempo reacional, sendo estes valores correspondentes a escala da superfície de resposta.

A superfície de resposta em questão reafirma o que foi analisado no gráfico de Pareto, gerado para os ésteres etílicos, apresentado pela Figura 23, onde o catalisador é a variável que mais apresenta influência na reação, nos intervalos estudado. Sendo constatado que, mesmo

para maiores tempos reacionais, os rendimentos obtidos não são expressivos, se a quantidade de catalisador utilizada for baixa.

Figura 29 – Superfície de resposta gerada para a reação de transesterificação etílica da porcentagem de Ésteres em função do Tempo Reacional e Razão Molar.



Fonte: Autora.

Considerando-se a superfície de resposta gerada para as interações entre as variáveis tempo reacional e razão molar, tendo como resposta a porcentagem de ésteres para a rota etílica, apresentada na Figura 29, verifica-se que, assim como para a rota metílica, altos valores de razão molar em um menor tempo de reação é uma condição que beneficia o bom rendimento em teor de ésteres, como representado pela extremidade inferior em vinho na superfície de resposta. Entretanto, o rendimento em teor de ésteres não é favorecido, se comparado a condição anterior, quando tem-se como condição reacional baixos valores de razão molar em um maior tempo de reação. Observa-se, ainda, que baixos níveis de ambas as variáveis não favorece um bom rendimento em porcentagem de ésteres. Por fim, observa-se que altos valores de ambas as variáveis no processo reacional é a condição que mais favorece o rendimento em porcentagem de ésteres, estando representado pela extremidade superior em vinho na superfície de resposta. Desta forma, a melhor condição reacional para a obtenção máxima em porcentagem de ésteres, levando-se em consideração a interação entre as variáveis tempo reacional e razão

molar, se dá com -1,5 de tempo reacional +1,5 de razão molar, sendo estes valores correspondentes a escala da superfície de resposta.

Tais observações corroboram com o que foi analisado no gráfico de Pareto, gerado para os ésteres etílicos, apresentado pela Figura 23, em que o tempo reacional é a variável que apresenta menor influência na reação, levando-se em consideração os intervalos estudados. Sendo averiguado que, mesmo para maiores tempos reacionais, os rendimentos obtidos não são expressivos, se a razão molar utilizada não for significativa. Verificou-se, também, que, diferentemente das outras curvas, a superfície de resposta em questão apresentou níveis máximos de rendimento consideravelmente inferiores. Tal fato se deve à ausência da variável mais influente positivamente, o catalisador. Estando esta, presente nas demais curvas que apresentaram maiores valores de rendimento em porcentagem de ésteres.

Assim como os para EM, a obtenção dos ésteres etílicos também estão sujeitos a fatores externos. Desta forma, construiu-se a equação do modelo matemático para os EE, sendo a mesma representada pela Equação 15.

$$\hat{Y} = 81,39 + 14,48X_1 - 26,20X_3 - 9,26 X_1^2 - 4,77X_2^2 - 14,00X_3^2 + 4,49X_1X_2 - 9,17X_1X_3 - 13,92 X_2X_3 - 15,64 X_1 X_2X_3 \quad (15)$$

Os resultados obtidos através da ANOVA realizada para os EE estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – ANOVA para avaliação do modelo estatístico quadrático ajustado para os EE.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº G.L.	Média Quadrática	F
Regressão	18360,87	10	1836,04	
Resíduos	4412,32	6	735,38	45,74
Falta de Ajuste	4364,57	4	1091,15	
Erro Puro	47,75	2	23,86	
Total	22773,19	16		
% Variação Explicada (R^2 ajustado)			80,62	
% Variação Explicável (R^2)			99,79	

Fonte: Autora.

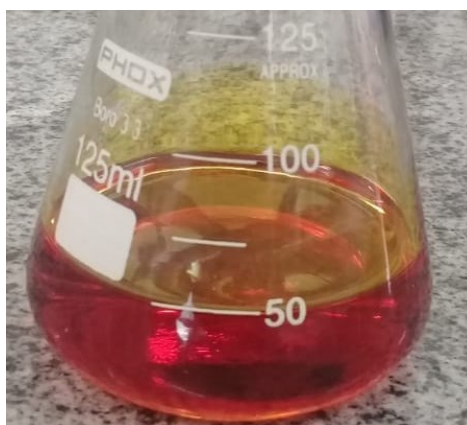
Considerando-se o valor obtido de R^2 ajustado contido na Tabela 10, pode-se constatar que 80,62 % da variabilidade que existe nas observações deste experimento são explicadas pelo modelo estatístico realizado para os EM. Verifica-se, ainda, que $F_{\text{calculado}}$ excede o valor de $F_{\text{crítico}}$, no nível de confiança de 95 %, sendo o valor de $F_{\text{crítico}}$ de 19,25. Tal resultado aponta uma falha no ajuste do modelo estatístico utilizado

4.3. Obtenção dos Ésteres Metílicos e Etilícos do Buriti

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar as condições mais favoráveis para a obtenção de biodiesel. Desta forma, alguns parâmetros foram utilizados, sendo estes: variação da razão molar óleo: álcool, tempo reacional e porcentagem de catalisador.

Em se tratando da produção dos EM, apenas duas amostras apresentaram conversão satisfatória, considerando-se o parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 %. Seguindo os procedimentos descritos no item 3.3, a conversão máxima obtida, através do óleo bruto de Buriti em EM, foi alcançada com a razão molar de 1:10 (óleo/metanol) no tempo de reação de 40 min, utilizando-se 3 % de catalisador. Nesta condição, o rendimento de EM foi de 98,82 %, com rendimento mássico de 81,87 %. Os EM obtidos através da reação de transesterificação, nas condições descritas, estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 – EM obtidos a partir do óleo bruto de Buriti.



Fonte: Autora.

Com relação à produção dos EE, os rendimentos, em geral, apresentaram-se menores, se comparados aos rendimentos dos EM. Tal resultado já era esperado, visto que o metanol possui características que o torna mais reativo do que o etanol em alguns casos, resultando,

neste contexto, em uma maior conversão dos triacilgliceróis em ésteres. Além do fato de enfrentar um menor impedimento estérico por possuir uma menor cadeia carbônica, estudos mostram que uma das características que torna o metanol mais reativo em relação ao etanol, em reações de transesterificação, é a constante dielétrica (ϵ). Quanto maior a constante dielétrica do solvente, maior será a polaridade do mesmo e maior será a sua capacidade para solvatar moléculas ou íons. O metanol compreende um valor de constante dielétrica maior do que a do etanol, sendo estas de $\epsilon = 32,7$ e $\epsilon = 24,5$, respectivamente. Desta forma, o metanol possui maior capacidade de solvatação do que o etanol, ou seja, há uma maior capacidade de aproximação com as moléculas do óleo e uma melhor distribuição da molécula do soluto (SILVA, 2016).

A conversão máxima obtida, através do óleo bruto de Buriti em EE, foi alcançada com a razão molar de 1:18 (óleo/etanol) no tempo de reação de 60 min, utilizando-se 3 % de catalisador. Nesta condição, o rendimento de EE foi de 98,06 %, com rendimento mássico de 71,00 %, sendo este o único experimento, entre os 17 da rota etílica, que satisfaz o parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08 quanto ao teor de ésteres totais no biodiesel. Os EE obtidos através da reação de transesterificação, nas condições descritas, estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 – EE obtidos a partir do óleo bruto de Buriti.



Fonte: Autora.

Apesar de ser menos reativo, se comparado ao metanol, o etanol apresenta a grande vantagem de ser renovável, ter sua produção internalizada no Brasil, fornece um biodiesel com maior número de cetanos e melhor lubrificidade, além de ser menos tóxico (PEREIRA & ANDRADE, 1998; STAMENKOVIC, VELICKOVIC & VELJKOVIC, 2011).

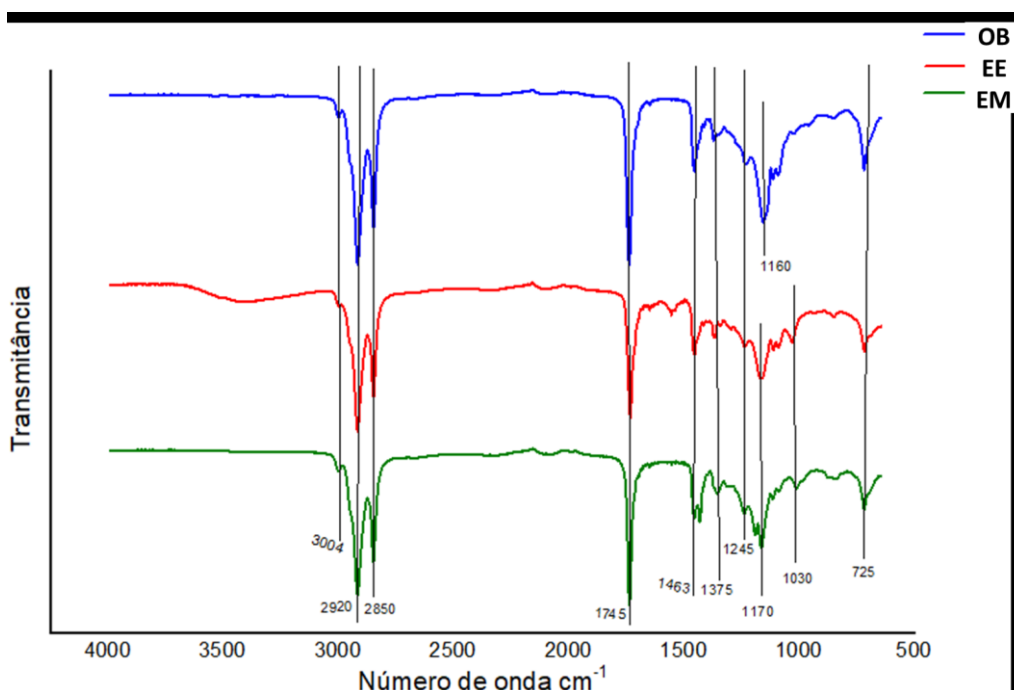
4.4. Caracterizações Físico-Químicas dos Ésteres Metílicos e Etilícos do Buriti

4.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Seguindo os procedimentos descritos no item 3.4.1, realizaram-se análises de espectroscopia na região do infravermelho em amostras do óleo de Buriti bruto e em seus EM e EE produzidos, a fim de se analisar os principais grupos funcionais presentes no óleo bruto e nos ésteres, através de suas bandas características.

A Figura 32 apresenta os espectros na região do infravermelho para o óleo de Buriti (OB), para os EM e para os EE. É importante ressaltar que, apenas as análises a partir dos espectros de infravermelho não são o suficiente para avaliar a eficiência das reações de transesterificação, uma vez que, embora haja conversão dos compostos químicos nestas reações, os triacilglicerídeos precursores e os ésteres produzidos apresentam basicamente os mesmos grupamentos químicos, gerando espectros com sinais muito parecidos.

Figura 32 – Espectros obtidos na região do infravermelho para amostras de OB, EM e EE de Buriti.



Fonte: Autora.

Analisando-se os espectros na região do infravermelho obtidos, observa-se bandas características que podem ser relacionadas às estruturas conhecidas dos triglicerídeos e ésteres.

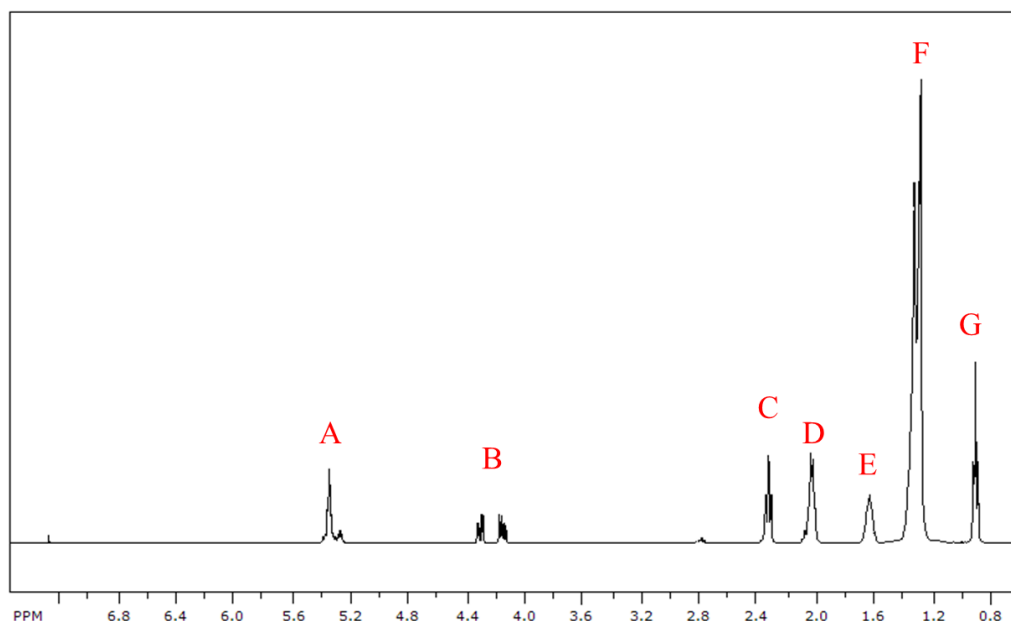
Na região próxima a 3000 cm^{-1} , encontram-se estiramentos simétricos e assimétricos relacionados às ligações (C–H) ($\nu_s\text{C–H} = 2850\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{as}\text{C–H} = 2920\text{ cm}^{-1}$), que também produzem as deformações simétrica e assimétrica em 1463 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} e a deformação em 725 cm^{-1} referente às ligações (C–H) fora do plano; além de uma pequena banda referente às ligações de Csp² dos compostos insaturados, que aparece em 3004 cm^{-1} (CASTILHO-ALMEIDA, et al., 2012).

Em 1745 cm^{-1} tem-se o estiramento intenso característico dos grupamentos carbonila (C=O) e em 1245 cm^{-1} a deformação atribuída ao grupo (C–C(C=O)–O) (RIZZI, 2008).

As pequenas diferenças observadas são mais significativas no espectro dos EM com a presença de picos mais definidos e estreitos. Para as duas amostras de ésteres ainda se observam deslocamentos do estiramento referente ao grupamento (C–O), que ocorre em 1170 cm^{-1} para os ésteres e em 1160 cm^{-1} para os ácidos graxos. Observa-se, também, o aparecimento de uma pequena banda próxima a 1030 cm^{-1} referente à ligação (C–O) não acoplada de ésteres (RIZZI, 2008; CASTILHO-ALMEIDA, et al., 2012).

4.4.2. Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

Posterior à realização dos procedimentos descritos no item 3.4.2, a fim de confirmar a formação de EM e EE a partir do óleo de Buriti, através de análise por RMN de ¹H, foi obtido o espectro de RMN de ¹H para o óleo de Buriti, para fins de comparação com os espectros de RMN de ¹H dos ésteres obtidos, sendo este apresentado na Figura 33.

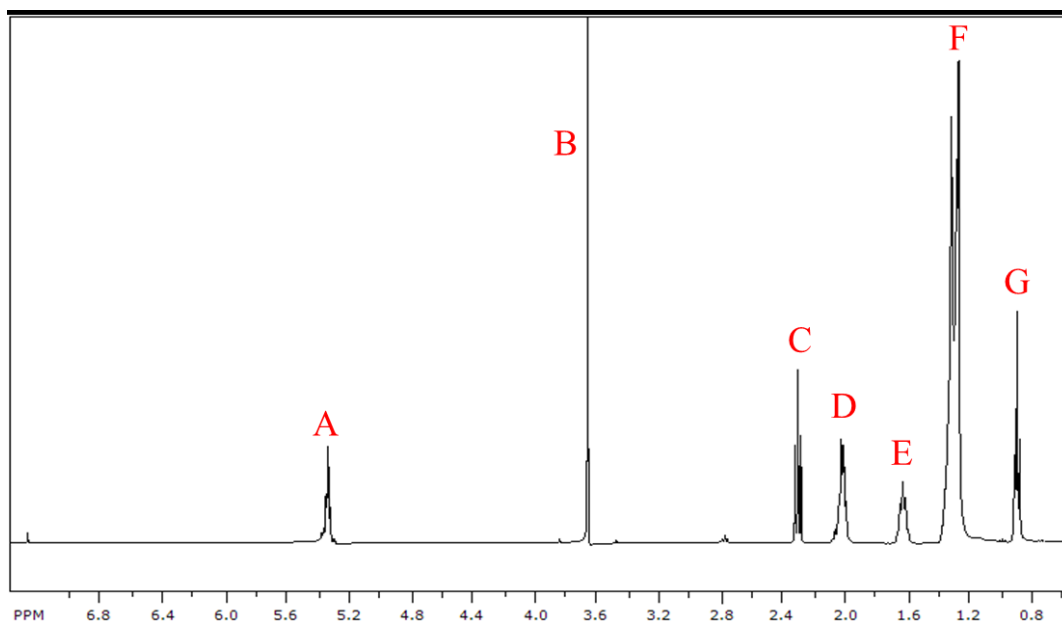
Figura 33 – RMN de ^1H do OB.

Fonte: Autora.

Analisando-se o espectro de RMN de ^1H obtido para o OB, apresentado na Figura 33, observa-se 7 sinais principais. Os sinais identificados como **A**, presentes no intervalo de 5,2 – 5,4 ppm, são referentes a ($\text{CH} = \text{CH}$) e ($\text{CH}_2\text{R} - \text{CHR} - \text{CH}_2\text{R}$), sendo este último constituinte do triglicerídeo. Os sinais **B**, presentes no intervalo de 4,0 – 4,4 ppm, são multipletos referentes a ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O} - \text{CO} - \text{R}$) e ($\text{CH}_2\text{R} - \text{CHR} - \text{CH}_2\text{R}$), respectivamente. Tais sinais são atribuídos aos hidrogênios metilênicos laterais do glicerol. É importante ressaltar que a presença desses multipletos são um dos parâmetros que caracterizam óleos vegetais brutos. A presença ou ausência destes no espectro de RMN auxilia na análise de conversão em ésteres. Os demais sinais presentes no espectro estão relacionados com os hidrogênios dos triacilgliceróis presentes no óleo. O pico **C**, presente no intervalo de 2,2 – 2,4 ppm, é referente a ($\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}$). O pico **D**, presente no intervalo de 2,0 – 2,4 ppm, é referente a ($\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}$). O pico **E**, contido no intervalo de 1,6 – 1,8 ppm, é referente ao ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}$). Hidrogênios em um carbono próximo de um grupo carbonila tendem a gerar deslocamento químico do sinal na região de 2,0 – 2,5 ppm, podendo haver desvios, sendo o caso dos picos **C**, **D** e **E**. O sinal **F**, que apresenta um pico intenso, contido no intervalo de 1,2 – 1,4 ppm, refere-se a (CH_2)_n. E finalmente, o pico **G**, contido no intervalo de 0,8 – 1,0 ppm, refere-se ao grupo metila (CH_3) (PAVIA et al., 2010).

O espectro de RMN de ^1H obtido para os EM produzidos a partir do óleo de Buriti está apresentado na Figura 34.

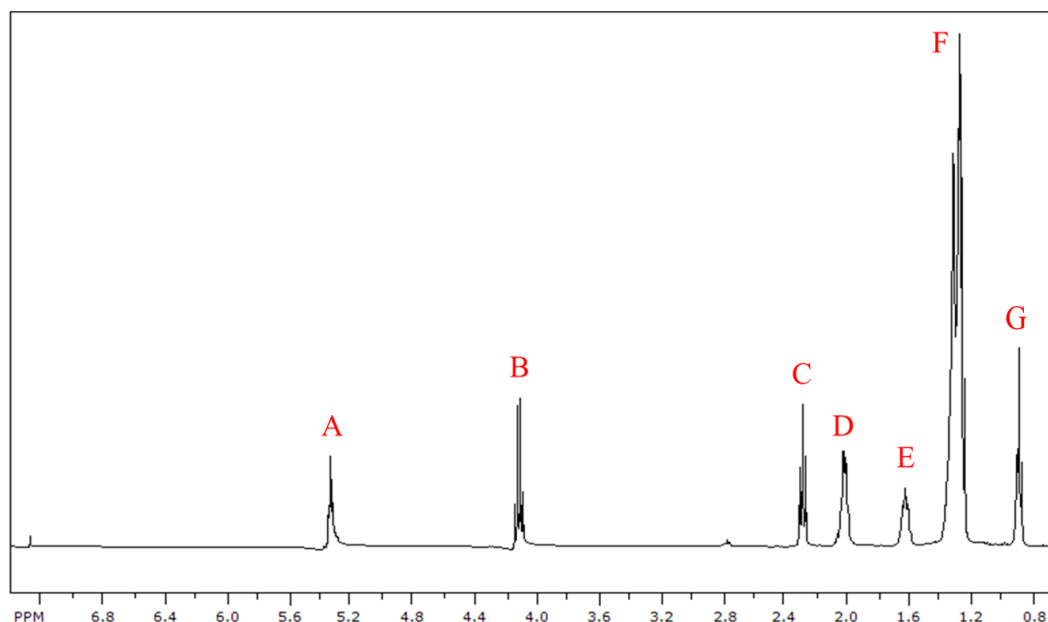
Figura 34 – RMN de ^1H dos EM de Buriti.



Fonte: Autora.

Analisando-se o espectro de RMN de ^1H obtido para os EM, apresentado na Figura 34, observa-se que 5 dos 6 sinais são equivalentes aos mesmos obtidos para o OB, sendo estes os sinais identificados como **A**, **C**, **D**, **E**, **F** e **G**, não observando-se deslocamento dos mesmos. Segundo Pavia e colaboradores (2010), um éster é identificado quando o espectro apresenta um pico entre 3,5 e 4,8 ppm. Os hidrogênios responsáveis por gerar este sinal sofrem um grande deslocamento químico devido ao efeito de desblindagem do átomo de oxigênio eletronegativo, estando este ligado ao mesmo carbono dos hidrogênios. Posto isto, o espectro de RMN ^1H em questão confirma a formação do produto da reação de transesterificação, uma vez que apresenta o sinal **B** em 3,62 ppm, um singleto referente a $(\text{CH}_3 - \text{O} - \text{R})$, sendo este associado aos hidrogênios do grupo metoxila, característico dos ésteres metílicos. Constata-se, ainda, que não houve deslocamento de RMN dos multipletos presentes no intervalo de 4,0 – 4,4 ppm, como observado no pico **B** da Figura 33, sendo este correspondente aos hidrogênios metilênicos (CH_2) dos triglicerídeos, evidenciando uma conversão satisfatória para esta rota reacional.

Foi obtido, também, o espectro de RMN de ^1H para os EE produzidos a partir do óleo de Buriti, sendo este apresentado na Figura 35.

Figura 35 – RMN de ^1H dos EE de Buriti.

Fonte: Autora.

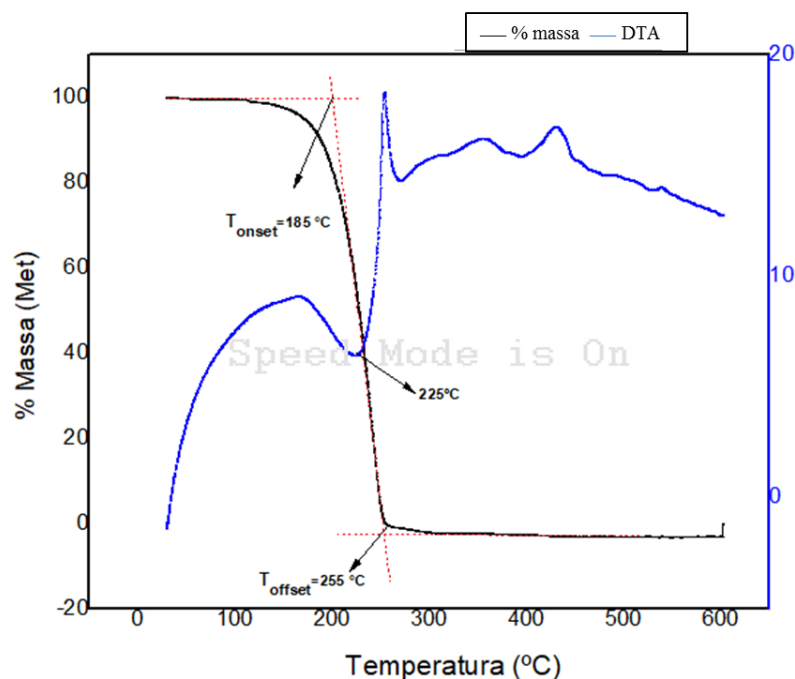
Analisando-se o espectro de RMN de ^1H obtido para os EE, apresentado na Figura 35, observa-se que, assim como para os EM, 5 dos 6 sinais são equivalentes aos mesmos obtidos para o OB, sendo estes os sinais identificados como **A**, **C**, **D**, **E**, **F** e **G**, não sendo observado o deslocamento dos mesmos. O espectro de RMN ^1H em questão apresenta o sinal **B**, no intervalo de 4,0 – 4,4 ppm, sendo este correspondente aos hidrogênios metilênicos (CH_2) dos triglicerídeos, indicando assim, a existência do material de partida, neste caso o OB, na amostra. Entretanto, verifica-se que o pico **B**, referente aos EE, apresenta um perfil diferente, se comparado ao pico correspondente (**B**) obtido para o OB, evidenciando assim, que houve conversão dos triacilgliceróis em EE, através da reação de transesterificação, ainda que parcial.

4.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Seguindo os procedimentos descritos no item 3.4.3, realizou-se a avaliação do comportamento térmico dos EM e EE de Buriti, utilizando-se as técnicas de análises térmicas de TGA/DTA, tendo como intuito determinar as estabilidades térmicas das amostras dos ésteres.

Posterior à realização dos procedimentos, foi obtido o termograma dos EM de Buriti produzidos, sendo este apresentado pela Figura 36.

Figura 36 – Curvas TGA/DTA para os EM de Buriti.



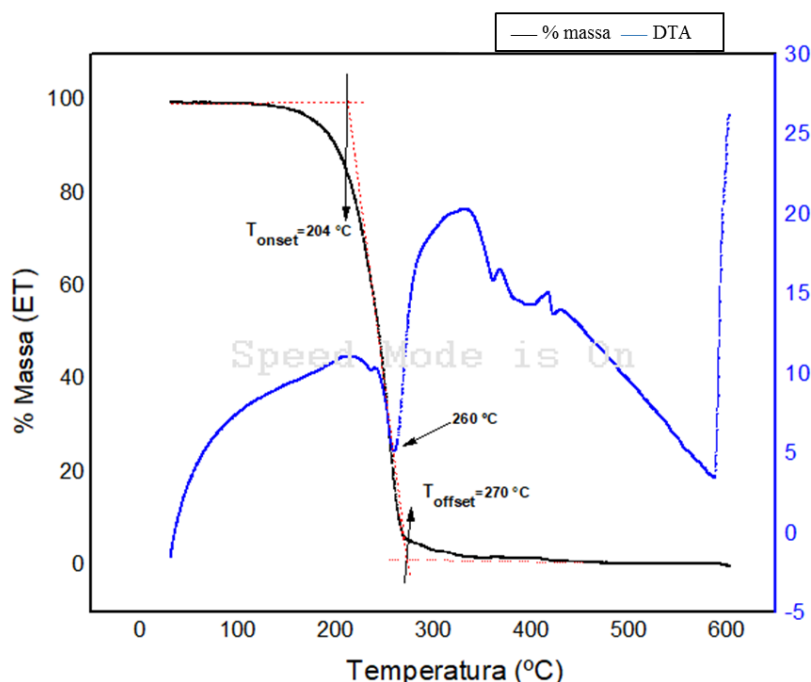
Fonte: Autora.

Analisando-se a curva de TGA obtida para os EM, apresentada na Figura 36, observa-se eventos comuns de perda de massa de cerca de 2 % em temperaturas inferiores aos 120 °C, sendo referente, possivelmente, à liberação de possíveis resquícios de água presentes na amostra e/ou o início da decomposição dos ésteres mais voláteis da mistura, em atmosfera inerte de nitrogênio.

Considerando-se, ainda, a Figura 36, é observado que o evento térmico mais significativo tem início na temperatura onset (T_{onset}) = 185 °C prosseguindo até a temperatura offset (T_{offset}) = 255 °C, com um pico endotérmico associado à decomposição dos EM na temperatura de 225 °C, como indicado pela curva da análise térmica diferencial (DTA). Após a T_{offset} , restam, provavelmente, apenas os resíduos dos ésteres decompostos e o resíduo referente ao 1,2 % de compostos não-ésteres (conforme resultados obtidos em CG para teor de ésteres). Os eventos secundários observados na curva DTA, após a T_{offset} , podem ser referentes a reações desencadeadas nesses resíduos com o aumento da temperatura, como, por exemplo, reações de polimerização, decomposição e volatilização.

O termograma obtido referente aos EE de Buriti produzidos está apresentado pela Figura 37.

Figura 37 – Curvas TGA/DTA para os EE de Buriti.



Fonte: Autora.

Analisando-se a curva de TGA obtida para os EE, apresentada na Figura 37, observa-se eventos comuns referentes à perda de massa em torno de 3 % em temperaturas inferiores aos 138 °C. Assim como ocorrido para os EM, tal perda inicial pode ser referente à liberação de possíveis resquícios de água presentes na amostra, além de uma possível vaporização e/ou pirólise dos ésteres mais voláteis da mistura, em atmosfera inerte de nitrogênio.

Considerando-se, ainda, a Figura 37, é observado que o evento térmico mais significativo tem início em $T_{\text{onset}} = 204$ °C prosseguindo até $T_{\text{offset}} = 270$ °C, com um pico endotérmico associado à decomposição dos EE na temperatura de 260 °C, conforme indicado pela curva da DTA, sendo que esta, tal como para os EM, apresentou eventos secundários, exibindo curva com pico pouco definido. Após a T_{offset} , restam-se apenas cinzas dos ésteres não decompostos e resíduos não-ésteres que representam 1,9 % do produto EE, e podem sofrer reações subsequentes com o aumento da temperatura, em eventos evidenciados pela curva de DTA entre 300 °C e 600 °C. Verifica-se, ainda, que houve aumento nas temperaturas onset e offset, se comparadas aos mesmos parâmetros obtidos para as amostras dos EM.

Ao comparar-se a fase inicial de degradação dos ésteres, onde é observado um deslocamento na temperatura, constata-se que os EM possuem menor estabilidade térmica, se decompondo/pirolizando/volatilizando em temperaturas menores, se comparados aos EE. Assume-se que tal diferença se dá em razão da natureza dos diferentes álcoois utilizados na

reação de transesterificação, uma vez que o álcool metílico possui menor cadeia, se comparado ao álcool etílico, influenciando assim, no tamanho da cadeia, massa molecular e, conseqüentemente, na temperatura de ebulição dos ésteres formados.

4.4.4. Análise dos Parâmetros Físico-Químicos dos Ésteres Metílico e Etilico

Seguindo os procedimentos descritos no item 3.4.4, os EM e os EE produzidos foram analisados quanto às suas características físico-químicas em termos de: viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade relativa e teor de ésteres.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados das propriedades físico-químicas dos ésteres e os respectivos parâmetros exigidos pela ANP para comercialização do biodiesel.

Dentre as características analisadas, os resultados obtidos, para ambos os ésteres, referente à massa específica (densidade relativa), se encontram dentro do intervalo especificado pela norma. Em se tratando da viscosidade cinemática, ambos os ésteres apresentaram valores que se encontram dentro do limite estipulado pela ANP para comercialização.

A viscosidade é uma propriedade física que define a resistência oferecida por um líquido ao escoamento. Em se tratando de combustíveis, a viscosidade cinemática é uma característica de grande importância prática, pois uma alta viscosidade pode, por exemplo, causar entupimento de filtros ou interferir na etapa de injeção do combustível pelos bicos injetores, comprometendo seu funcionamento adequado. Combustíveis que apresentam baixa viscosidade, por sua vez, podem provocar desgastes, vazamentos e, com isso, prejuízos às partes constituintes dos motores (PATTAMAPROM, PAKDEE & NGAMJAROEN, 2012).

Os óleos vegetais possuem uma alta viscosidade, se comparados com a água. Tal fato se deve às atrações intermoleculares provenientes das grandes cadeias de ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos. Desta forma, os biodieseis produzidos a partir dos óleos vegetais com elevados valores de viscosidade, tendem a apresentar as mesmas características de sua matéria prima, não permitindo assim, que os mesmos se enquadrem nos padrões aceitáveis. Em geral, a viscosidade dos óleos decresce, ligeiramente, com o aumento do seu grau de insaturação, pois a hidrogenação provoca um pequeno aumento da viscosidade. Posto isso, pode-se constatar que, o OB possui uma boa propriedade fluidodinâmica, por se tratar de um óleo com alto teor de ácidos graxos insaturados (78,5%), dentre eles o ácido oleico, linoléico e o linolênico (ALVARADO, 2001).

Tabela 11 – Resultados das propriedades físico-químicas determinadas para os ésteres metílico e etílico produzidos em comparação com as Normas da ANP.

Éster	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Densidade Relativa (Kg/m ³)	Teor de Ésteres (%)
Metílico	4,6	0,8	864,1	98,8
Etílico	5,0	0,9	870,2	98,1
Normas ANP	3,0 – 6,0	0,5 (máx.)	850 – 900	96,5 (mín)

Fonte: Autora.

O índice de acidez indica a quantidade em massa do titulante, neste caso o hidróxido de potássio, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres não esterificados. Em meio básico esses ácidos formam os sais de ácidos graxos, denominados sabões, responsável pela formação de emulsões durante o processo de lavagem dos biodieseis, dificultando a separação da glicerina e com isso influenciando negativamente o rendimento da reação (MORETTO & FETT, 1998).

O índice de acidez apresentado para os produtos das duas rotas de transesterificação está acima do limite máximo aceitável pela ANP.

A causa mais provável para os altos valores de acidez é a presença de ácidos graxos livres no biodiesel, o que pode ser contornado, para o caso da catálise homogênea básica, pelo pré-tratamento do óleo bruto de Buriti, visto que este tem um alto teor de acidez (6,50 mg KOH/g) se comparado, por exemplo, ao óleo de soja que, segundo estudos, possui valores de índice de acidez que variam de 0,4 e 0,8 mg KOH/g (SANTOS et al., 2017). Estudos realizados por Volz (2009) e Vieira (2011), indicam alguns possíveis métodos de pré-tratamento para óleos com alto índice de acidez que têm como finalidade a produção de biocombustíveis, métodos estes que provaram ser efetivos no controle da acidez de óleos vegetais. Tais métodos consistem em técnicas de purificação de óleos, como a degomagem e, também, a utilização de adsorventes orgânicos, como a casca de arroz.

A acidez é uma característica importante a ser controlada, pois um combustível com alta acidez apresentará uma alta corrosividade o que, além de problemas de estocagem e transporte, acarretará em danos a componentes do motor, diminuindo sua vida útil.

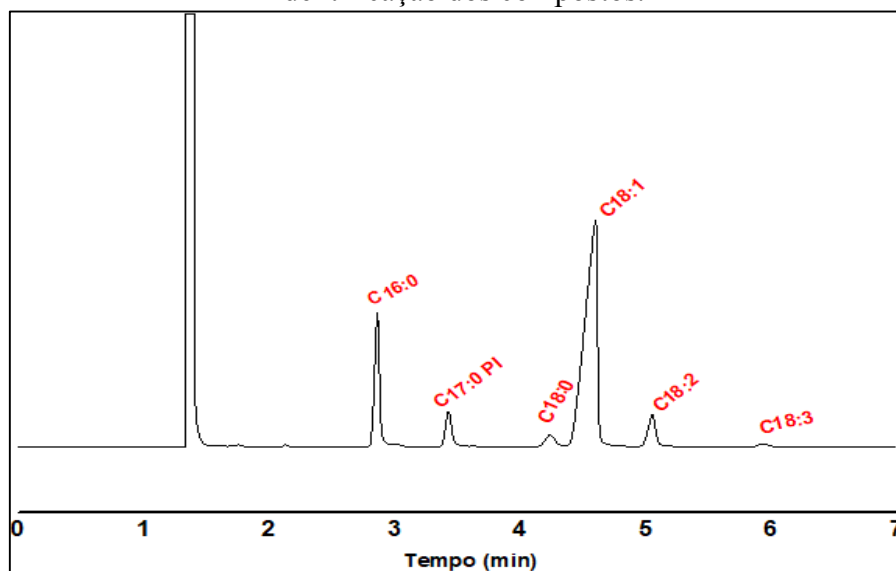
Em relação ao teor de ésteres, as duas rotas de reação apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que estes mostraram-se superiores ao valor mínimo exigido pela legislação vigente.

A estabilidade oxidativa dos ésteres produzidos a partir do óleo de Buriti foi examinada através de outros trabalhos. Estudos realizados por Figueiredo e colaboradores (2011) e Falcão

e colaboradores (2016) mostram resultados de estabilidade oxidativa satisfatórios para ésteres metílicos (B100), apresentando valor de PI de 46,44 h e 43,00 h, respectivamente, sendo estes bem acima do limite exigido pela ANP. O estudo realizado por Figueiredo e colaboradores (2011) aponta, ainda, que a adição do biodiesel de buriti ao biodiesel de soja promove uma melhora significativa na estabilidade oxidativa deste último, sem alterar outras características físico-químicas estabelecidas pela norma. A adição de 50 % dos EM fez com que o PI do biodiesel de soja passasse de 4,45 h para 8,24 h, sendo este valor maior do que o mínimo exigido pela ANP na época em que o estudo foi realizado.

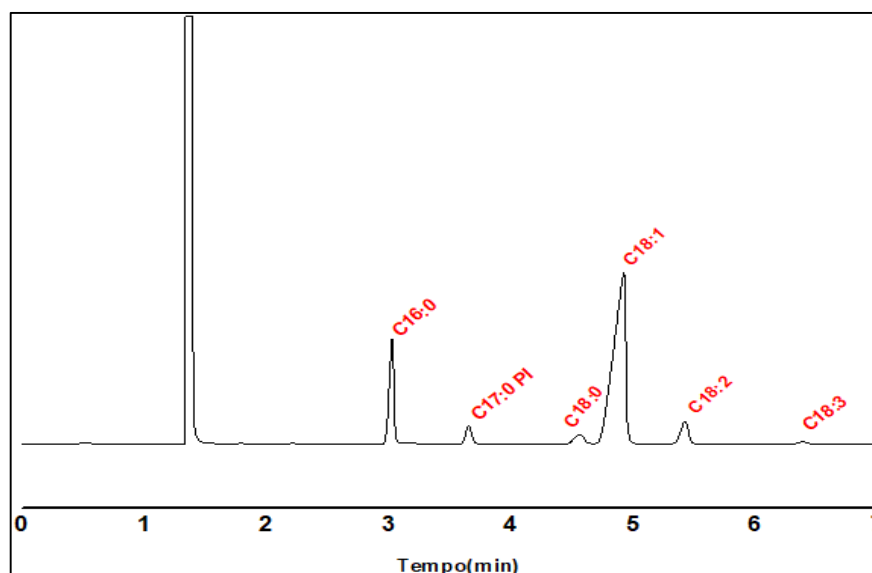
As Figuras 38 e 39 apresentam os cromatogramas obtidos por CG para amostras dos EM e EE, respectivamente.

Figura 38 – Cromatograma da separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel do óleo de Buriti. Condições cromatográficas: Isoterma = 190 °C (7 min); temperatura do injetor = 250 °C; Temperatura do detector = 250 °C; volume de injeção: 1 µL modo Split, razão 1:10. Detector FID. Coluna cromatográfica Carbowax, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.



Fonte: Autora.

Figura 39 – Cromatograma da separação dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel do óleo de Buriti. Condições cromatográficas: Isoterma = 190 °C (7 min); temperatura do injetor = 250 °C; Temperatura do detector = 250 °C; volume de injeção: 1 µL modo Split, razão 1:10. Detector FID. Coluna cromatográfica Carbowax, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. Identificação dos compostos.



Fonte: Autora.

Considerando-se os cromatogramas obtidos para os EM e para os EE, apresentados nas Figuras 38 e 39, observa-se que ambos os cromatogramas apresentaram seis picos principais, sendo o pico do C17:0, próximo a 3,5 min, referente ao padrão interno utilizado. Para os demais picos, a Tabela 12 apresenta as porcentagens relativas de cada éster na composição de sua respectiva mistura, bem como para o OB, calculadas a partir dos valores de concentração do padrão interno e a área de seu pico no cromatograma.

Tabela 12 – Relação dos principais ácidos graxos e suas respectivas composições de ésteres produzidos.

AG Precursor	% OB	Éster Produzido	% EM	% EE
C16:0	17,44	Palmitato de metila/etila	17,53	21,11
C18:0	2,18	Estearato de metila/etila	3,09	2,92
C18:1	70,55	Oleato de metila/etila	71,46	67,54
C18:2	7,03	Linoleato de metila/etila	6,4	6,32
C18:3	1,08	Linolenato de metila/etila	0,74	0,72

Fonte: Autora.

Considerando-se os valores obtidos de porcentagens relativas para cada ácido graxo contido na Tabela 10, pode-se averiguar que o biodiesel metílico de Buriti é constituído por 20,62 % de ésteres saturados, principalmente o palmitato de metila, e 78,6 % de ésteres insaturados, sendo que destes 71,46 % é referente ao éster monoinsaturado, oleato de metila, e 7,14 % referente aos ésteres poli-insaturados. Em relação ao biodiesel etílico de Buriti, constata-se que o mesmo é constituído por 24,03 % de ésteres saturados, majoritariamente pelo palmitato de etila, e 74,58 % de ésteres insaturados sendo que destes 67,54 % é referente ao éster monoinsaturado, oleato de etila, e 7,04 % referente aos ésteres poli-insaturados. É importante relembrar que, biodieseis que são constituídos, predominantemente, por compostos monoinsaturados, sendo este o caso dos ésteres obtidos, apresentam melhor desempenho, se comparados à combustíveis com predominância de compostos saturados ou poli-insaturados.

CONCLUSÕES

Conclui-se que, através dos experimentos, seguindo todos os procedimentos apresentados, foi possível realizar a produção dos ésteres metílicos e etílicos a partir do óleo de Buriti, por meio da otimização das condições da reação de transesterificação. O planejamento fatorial, juntamente com o DCCR, permitiu estudar de forma cabal a influência das variáveis e de suas interações na reação de transesterificação. Através do gráfico de Pareto e das superfícies de resposta, foi possível, ainda, constatar de forma visual que, dentro dos intervalos estudados, as variáveis que mostraram-se mais influentes foram a variável catalisador, seguida da variável razão molar, sendo que esta primeira mostrou-se consideravelmente mais influente em ambas as rotas de produção. Desta forma, foi possível alcançar valores satisfatórios de conversão, uma vez que o teor de ésteres para ambas as rotas produção alcançaram valores superiores ao valor mínimo exigido pelas normas atuais, sendo este de 96,5 % de ésteres.

Concernente às características físico-químicas, foi possível determiná-las e avaliá-las quanto aos padrões estabelecidos pela ANP para os biodieseis. Os resultados obtidos para os ésteres metílicos e etílicos enquadraram-se nos intervalos exigidos pela norma reguladora, com exceção do índice de acidez de ambos os ésteres, que apresentaram valores superiores ao limite máximo aceitável. Posto isso, é necessário buscar alternativas para diminuir o índice de acidez da matéria-prima de partida, ou seja, controlar a acidez do OB através de um pré-tratamento, como, por exemplo, a degomagem e a utilização de adsorventes orgânicos.

Desta forma, conclui-se o óleo de Buriti é uma fonte promissora para a produção de ésteres metílicos e etílicos, tendo em vista a conversão satisfatória dos triglicerídeos em ésteres e suas características físico-químicas, levando a uma maior valorização deste óleo frente ao mercado, proporcionando uma melhoria na agricultura familiar de diversas regiões brasileiras que exercem o extrativismo do fruto, podendo classificar o Buriti como mais uma oleaginosa brasileira para o uso na produção de biocombustíveis. É importante ressaltar, ainda, os bons resultados obtidos para a rota etílica de produção, sendo uma boa alternativa à produção do biodiesel metílico, dando espaço ao uso de um álcool menos poluente e de menor toxicidade, além de promover o uso de uma matéria-prima nacional.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M.L.S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR, P.; MOREIRA, S.G.C. **Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil**. Vibrational Spectroscopy, vol. 33, p. 128, 2003.
- ALVARADO, J. D. **Propriedades Físicas de Frutas. Difusividade y Conducitividade Térmica Efectiva de Pulpas**. Latin American Applied Research, vol. 24, n.1, p. 41-47, 2001.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **RANP 45 – 2014: Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014**. 2014. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>>. Acesso em: 15. Out. 2019.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em 30 out. 2019.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados Estatísticos: Produção de Biocombustíveis**. 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em 20. Out. 2019.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 20 out. 2019.
- APROBIO, Associação de Produtores de Biocombustíveis do Brasil. **Agricultor familiar terá mais mercado em programa do biodiesel**. São Paulo. 2019. Disponível em: <<https://aprobio.com.br/noticia/agricultor-familiar-tera-mais-mercado-em-programa-do-biodiesel>>. Acesso em: 20. Out. 2019.
- BARBOSA, A. **Cooperativa Produz Sabonete com Óleo de Buriti, Patauá, Andiroba e Açaí**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ac/acre/noticia/2016/05/cooperativa-produz-sabonete-com-oleo-de-buriti-pataua-andiroba-e-acai.html>>. Acesso em: 04. Nov. 2019.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 299, 1996.
- BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÀ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. **Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Brasília, v.21, p. 411-420, Elsevier. 2013.
- BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR, B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. **Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu(II) em Batelada Utilizando-se Casca de Nozes Pecã como Biossorvente**. Química Nova, vol. 30, n. 3, p. 548-553, 2007.

BRASIL. **Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília. 2017. Disponível em: <www.planalto.gov.br>. Acesso em: 27. Out. 2019.

CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. **Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Buriti (*Mauritia Flexuosa* L.f.) from the Cerrado and Amazon Biomes.** Food Chemistry, P. 177, 313–319, 2015.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W. SANTOS, H. F.; MIRANDAO, A. M.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. S. Z.; ANCONI, C. P. A.; ALMEIDA, W. B. **Estudo Teórico e Experimental de Espectros Infravermelho de Ésteres de Ácido Graxo Presentes na Composição do Biodiesel de Soja.** Química Nova [online]. 2012, v. 35, n. 9, 1752-1757. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900009>.

DURAES, J. A.; DRUMMOND, A. L.; PIMENTEL, T. A. P. F.; MURTA, M. M.; BICALHO, F.S.; MOREIRA, S. G. C.; SALES, M. J. A. **Absorption and Photoluminescence of Buriti Oil/Polystyrene and Buriti Oil/Poly (Methyl Methacrylate) Blends.** European Polymer Journal, vol. 42, 2006.

EIA, *U.S. Energy Information Administration. Monthly Energy Review: Renewable Energy Total Energy Data, Table 10.3. Fuel Ethanol Overview* 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec10_7.pdf>. Acesso em: 30. Out. 2019.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Buriti (*Mauritia Flexuosa* L.). Rondônia, 2005. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/24785/1/folder-buriti.pdf>> Acesso em: 15. Ago. 2018.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Matriz Energética e Elétrica.** Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 30. Out. 2019.

FALCÃO, H. R. C.; SILVA, D. C.; SILVA, F. S.; SANTOS, D. E. F. S.; FIGUEIREDO, F. C. **Síntese Biodiesel de Buriti (*Mauritia Flexuosa*): Caracterização Físico-Química e Eletroanalítica para Avaliação Oxidativa.** II Congresso Nacional de Engenharia Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – IV Workshop de Engenharia de Petróleo. II CONEPETRO. 2016.

FIGUEIREDO, F.C.; LACERDA, H. A. C.; VIEIRA, Y. G. M.; SILVA, R. B.; FALCÃO, H. R. C.; SANTOS JÚNIOR, J. R. **Estudo da Estabilidade Oxidativa em Blends de Biodiesel de Soja e Buriti por Rancimat.** 51º Congresso Brasileiro de Química. 2011.

FUTURO ENERGÉTICO: Planeta energético. Direção e Produção de Discovery Channel. Miami: Discovery Channel, 2010. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=aV4wLIDZH1A>>. Acesso em: 28. Out. 2019.

IEA, *International Energy Agency. World Energy Outlook 2018.* Disponível em: <<https://webstore.iea.org/world-energy-outlook?pagenumber=2>>. Acesso em: 30. Out. 2019.

ISLAM, A. K. M. A. *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.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl esters**. Fuel Processing Technology, vol. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgar Blucher, p. 5 – 9, 2006.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de Bioquímica**. 4ª ed. São Paulo: Sarvier, cap. 10, p. 357 – 360, 2006.

LIMA, R. P. **Produção de Biodiesel Metílico e Etilico de Oleaginosas: Caracterização Físico-Química e Estudos Térmicos e Cinéticos**. 102 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências exatas e naturais, Belém, 2016.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**. Química Nova, São Paulo, vol. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MACHADO, F. S.; SILVEIRA, M. **Estrutura Populacional e Aspectos Etnobotânicos de *Mauritia Flexuosa* L. F. (Buriti, Arecaceae) na Amazônia Sul Ocidental, Acre**. In: Congresso de Ecologia do Brasil, 9., 2009, São Lourenço. **Anais...** São Lourenço: 2009.

MAGHETTI, S. M. P.; MANEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, vol. 5, n. 1, p. 63 – 73, 2013.

Mauritia in **Flora do Brasil 2020 em construção**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB15722>>. Acesso em: 04. Nov. 2019.

MMA, Ministério do Meio Ambiente. **Buriti – Boas Práticas para o Extrativismo Sustentável Orgânico**. Caderno do agente de assistência técnica e extensão rural. Brasília/DF, 2017.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional, 2018 – Ano base 2017**. EPE, Empresa de Pesquisa Energética. 2018.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Biocombustíveis: produção e consumo seguem em alta no País**. 2018.

MME, Ministério de Minas e Energia. **Boletim dos Biocombustíveis, nº 110**, agosto 2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/0/Boletim+DBio+n%C2%BA+110+jul-agosto+2017.pdf/e85a585c-10c7-4efc-bb8e-1779604f7487>>. Acesso em: 20. Out. 2019.

MME, Ministério de Minas e energia. Consulta Pública nº 70. **Proposta de Metas Nacionais de Descarbonização da Matriz de Combustíveis - Ciclo 2020-2029**, submetida à consulta pública, no âmbito da Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio). Brasília: Diário

Oficial da União. 2019. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/web/guest/consultas-publicas>>. Acesso em: 27. Out. 2019.

MONTOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. Tradução de Verônica Calado. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, p. 409, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de Óleos e Gorduras Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo. Varela, p. 144, 1998.

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.

PATTAMAPROM, C.; PAKDEE, W.; NGAMJAROEN, S. **Storage degradation of palm derived biodiesels: its effects on chemical properties and engine performance**. Renewable Energy. v. 37, p. 412 - 418. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.032>.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S. Vyvyan, J. R. **Introdução à Espectroscopia**, Tradução da 4ª ed., São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. **Por que Otimização Multivariada?** Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes. **Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera**. Química Nova, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A.; MME. **Biocombustíveis: 50 Perguntas e Respostas Sobre esse Novo Mercado**. 2007.

RAMADHAS, A.; JAYARAJ, S.; MURALLEDHARAN, C. **Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil**. Fuel, vol. 84, n. 4, p. 335-340, 2005.

REN21. 2017. **Renewables Global Futures Report: Great debates towards 100% renewable energy**. Paris: REN21 Secretariat.

RIZZI, Marlize. **Aplicação do Método Enxame de Partículas na Otimização de Modelos de Regressão Multivariada Aplicados na Quantificação da Mistura biodiesel/óleo vegetal/diesel**. 2008. 113 f. Dissertação - (Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais - Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul. 2008.

RODRIGUES, H. S. **Obtenção de Ésteres Etilícos e Metílicos, por Reações de Transesterificação, a partir do Óleo da Palmeira Latino Americana Macaúba – *Acrocomia Aculeata***. Tese de Doutorado. FFCLRP-USP, 2007.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos: Uma Estratégia Sequencial de Planejamentos**. 1ª ed. São Paulo: casa do Pão, 2005.

SAMPAIO, M. B. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 80 p. 2011.

SILVA, D. B.; MARTINS, R. C.; AGOSTINI-COSTA, T. S. **Buriti – Série Frutas Nativas 2010**. Edição Comemorativa dos 40 anos da SBF. Série. 3, 52p. Jaboticabal: Funep 2010.

SAMPAIO, M. C. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanoemulsões à Base de Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*) para Avaliação de Efeitos Biológicos em Células de Câncer de Mama in Vitro**. 2017. xv, 72 f., il. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Nanobiotecnologia). Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em:< <http://repositorio.unb.br/handle/10482/23249>>. Acesso em: 01. Nov. 2019.

SANTOS, G. M; BRITO, M. M; SOUSA, P. V. L; BARROS, N. V. A. **Determinação do Índice de Acidez em Óleos de Soja Comercializados em Supermercados Varejistas**. Ciência e Saúde, p. 11 – 14, 2017.

SARAIVA, N. A.; FERNANDES-PINTO, E.; SCALICE, F. Y. **Relatório da 1ª Expedição de Reconhecimento Sócioambiental de Paulino Neves**. Prefeitura Municipal de Paulino Neves, MA, 2006.

SEEG, Sistema de Estimativa de Emissão de Gases de Efeito Estufa. **Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa do Brasil 1970 – 2017**. Observatório do Clima, Coleção 6. São Paulo, nov. 2018.

SILVA, M. S. B. S.; DANTAS, S. L. A.; BARILLAS, J. L. M.; JUNIOR, T. V. D. **Planejamento Experimental para a Análise de Parâmetros Utilizados na Injeção de Polímeros em Reservatórios de Petróleo**. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – III Workshop de Engenharia de Petróleo. 2015.

SILVA, M. V. D. **Determinação de Propriedades Termodinâmicas de Reações de Esterificação de Ácidos Graxos a partir da Modelagem Molecular**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SMITH, M. R.; MYERS, S. S. **Impact of anthropogenic CO₂ emissions on global human nutrition**. Nature Climate Change, vol. 8, p. 834 – 839, 2018.

SOUZA, N, F, S.; VIANA, D, S, F. **Aspectos Ecológicos e Potencial Econômico do Buriti (*Mauria Flexuosa*)**. Agrarian Academy-Centro Científico Conhecer, vol. 5, n. 9, p. 535, 2018.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. **The Production of Biodiesel from Vegetable Oils by Ethanolysis: Current State and Perspectives**. Fuel, v. 90, p. 3141–3155, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.049>.

SUAREZ, P. A. Z.; MAGHETTI, S. M. P.; MANEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de Triacilglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Óleoquímica**. Química Nova, vol. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

UBRABIO, União Brasileira Do Biodiesel e Bioquerosene. **Biodiesel e Bioquerosene em Foco: Brasil Ganha B15**. Brasília, 9ª ed. Nov/ 2018.

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

VIEIRA, J. M. A. **Caracterização e Pré-tratamento do Óleo de Oiticica para a Produção de Biodiesel**. Dissertação de mestrado, UFPE, 2011.

VII Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel. **Fontes de Matérias-Primas isadas na Produção de Biodiesel**. Dados do Biodiesel. 2019.

VÖLZ, M. D. A. **Biodiesel a partir de Óleos de Alta Acidez: Desenvolvimento de um Processo de Catálise Homogênea**. Dissertação de mestrado, FURG, 2009. Disponível em: < <http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/6243/dissertacao-maria-dolores-de-avila-volz.pdf?sequence=1> >. Acesso em: 11. Set. 2018.