

Artigo

Caracterização Físico-Química de Óleos Vegetais de Oleaginosas Adaptáveis ao Nordeste Brasileiro com Potenciais para Produção de Biodiesel

Moura, C. V. R.;* Silva, B. C.; Castro, A. G.; Moura, E. M.; Veloso, M. E. C.; Sittolin, I. M.; Araujo, E. C. E.

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (3), 573-595. Data de publicação na Web: 12 de abril de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

Physicochemical Characterization of Oleaginous Vegetable Oils Adaptable to the Brazilian Northeast with Potential for Biodiesel Production

Abstract: Oleaginous plants typical of the Brazilian northeast can be used in technological applications. With the growing demand for alternative sources of energy, such as biodiesel, the study of the oils of these oleaginous have clear appeal. The purpose of this work is extracting babassu and jatropha oils, as well as the physicochemical, chemical and thermochemical characterization of the vegetable oils of babassu, buriti, macaw and jatropha curcas. Only the babassu and jatropha oils were extracted by the Soxhlet method. The oils of buriti and macaúba were received already extracted. The physico-chemical characteristics found in the oils of these oleaginous plants agreed with the literature. The chromatographic profile of the oils showed that jatropha curcas and buriti oil presented a large amount of oleic acid, 50.4 % and 69.0 %, respectively. The chromatographic profile of the babassu and macaw oils showed that these oils are rich in lauric acid, 44.2 % and 35.28 %, respectively. The thermogravimetric (TG) analyzes of the oils showed that all are stable above 200 °C and have a set temperature of around 400 °C. Analyzes of oxidative stability coincide with the literature. The results of this study show that these oils have great potential to produce biodiesel.

Keywords: Oilseeds; babassu; buriti; macaw; *Jatropha curcas*.

Resumo

Oleaginosas típicas do nordeste brasileiro podem ser aproveitadas em aplicações tecnológicas. Com a crescente demanda por fontes alternativas de energia, como o biodiesel, o estudo dos óleos dessas oleaginosas têm apelo claro. O presente trabalho tem como objetivo a extração dos óleos de babaçu e pinhão manso, bem como a caracterização físico-química, química e termoquímica dos óleos vegetais de babaçu, de buriti, de macaúba e de pinhão manso. Apenas os óleos de babaçu e de pinhão manso foram extraídos pelo método de Soxhlet. Os óleos de buriti e de macaúba foram recebidos já extraídos. As características físico-químicas encontradas nos óleos dessas oleaginosas mostraram-se concordantes com a literatura. O perfil cromatográfico dos óleos mostrou que o óleo de pinhão manso e buriti apresentaram uma grande quantidade de ácido oléico, 50,4 % e 69,0 %, respectivamente. O perfil cromatográfico dos óleos de babaçu e de macaúba mostrou que esses óleos são ricos em ácido láurico, 44,2 % e 35,28 %, respectivamente. As análises termogravimétricas (TG) dos óleos evidenciaram que todos são estáveis acima de 200 °C e possuem temperatura on set em torno de 400 °C. As análises da estabilidade oxidativa coincide com a literatura. Os resultados desse estudo mostram que esses óleos têm grande potencialidade para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Oleaginosas; babaçu; buriti; macaúba; pinhão-manso.

* Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Laboratório de Biodiesel e Materiais, Campus Ministro Petronio Portela, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil.

✉ carla@ufpi.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20190044](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190044)

Caracterização Físico-Química de Óleos Vegetais de Oleaginosas Adaptáveis ao Nordeste Brasileiro com Potenciais para Produção de Biodiesel

Carla V. R. de Moura,^{a,*} Barbara C. da Silva,^a Adriano G. de Castro,^a Edmilson M. de Moura,^a Marcos E. C. Veloso,^b Ilza M. Sittolin,^b Eugenio C. E. de Araujo^b

^a Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Laboratório de Biodiesel e Materiais, Campus Ministro Petrônio Portela, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brasil.

^b Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA Meio Norte, CEP 64006-220, Teresina-PI, Brasil.

* carla@ufpi.edu.br

Recebido em 21 de fevereiro de 2018. Aceito para publicação em 28 de março de 2019

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes utilizados

2.2. Óleos estudados

2.3. Extração dos óleos (babaçu e pinhão-manso)

2.4. Processo de purificação dos óleos (babaçu, buriti, macaúba e pinhão-manso)

2.5. Caracterização físico-química dos óleos (babaçu, buriti, pinhão-manso e macaúba)

2.6. Transesterificação dos óleos e caracterização analítica

2.7. Caracterização dos óleos por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

2.8. Caracterização dos ésteres metílicos por análise cromatográfica

2.9. Análise termogravimétrica dos óleos

2.10. Estabilidade oxidativa dos óleos

3. Resultados e Discussão

3.1. Extração dos óleos

3.2. Caracterização físico-química dos óleos de babaçu, buriti, macaúba e pinhão manso

3.3. Caracterização dos óleos por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

3.4. Caracterização dos ésteres metílicos por análise cromatográfica

3.5. Análise termogravimétrica dos óleos

4. Conclusões

1. Introdução

A crescente preocupação mundial em relação aos danos ambientais causados pelos combustíveis fósseis tem estimulado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, como o biodiesel. Esse biocombustível tem baixa toxicidade, é biodegradável, emite enxofre e compostos aromáticos em baixa intensidade e é proveniente de fontes renováveis.^{1,2} Os precursores do biodiesel podem ser óleos vegetais, animais ou de algas, que na presença de um catalisador, reagem com um álcool de cadeia curta para produzir esse biocombustível.^{3,4}

O nordeste brasileiro apresenta uma vegetação rica em oleaginosas que ainda não foram totalmente estudadas para fins tecnológicos e têm potencial na produção de biodiesel. Dentre essas plantas podemos citar o babaçu, o buriti, a macaúba e o pinhão manso.^{5,6}

O babaçu (*Orbygnia phalerata*) é uma palmeira nativa da América do Sul e pode ser encontrada em grande abundância no Nordeste do Brasil, principalmente na Região dos Cocais, área geográfica no estado do Maranhão.^{5,6} O coco babaçu pode ser dividido em epicarpo (11–13 %), mesocarpo (20–23 %), endocarpo (57–63 %) e amêndoas (7–9 %). As amêndoas apresentam cerca de 65 % do seu peso em óleo que é utilizado pela indústria oleoquímica, principalmente na área de cosméticos, alimentação e biocombustíveis.⁷ Esse óleo já vem sendo utilizado para a produção de biodiesel, como relatado por Moura *et al.*⁸ obtendo conversão acima de 98 % de biodiesel, após 15 h de reação e utilizando $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.

O pinhão manso (*Jatropha curcas*) é uma planta resistente ao clima seco com a capacidade de crescer em terras rochosas e arenosas salinas, sendo encontrado em regiões subtropicais e tropicais.^{9,10} O óleo de pinhão manso é extraído das sementes da planta que apresentam um alto teor lipídico

de 300–400 g kg⁻¹. Esse óleo não é comestível devido à presença de substâncias tóxicas como ésteres de forbol, alto teor de ácido esteárico e ácidos graxos livres. Contudo, os ésteres de ácidos graxos que compõem esse óleo podem ser transesterificados em ésteres metílicos, ou seja, biodiesel. Esse óleo pode ser considerado um dos 3 mais favoráveis para produção de biodiesel devido sua fácil disponibilidade.^{9,10}

A palmeira *Acrocomia aculeata* fornece um fruto conhecido como macaúba que é composta de epicarpo (23 %), mesocarpo (46,7 %), endocarpo (23,8 %) e endosperma (6,3 %). É no mesocarpo, a polpa do fruto, que se encontra o óleo de macaúba normalmente utilizado para consumo, com um teor lipídico entre 55 % a 69 % da matéria seca.¹¹ O seu teor lipídico pode ser comparado com o da palmeira africana, uma das plantas com maior produção de óleo do mundo.¹² Dessa forma, esse óleo é promissor para produção de biodiesel, uma vez que apresenta cerca de 73 % de sua composição em ácidos graxos insaturados.¹²

O buriti (*Mauritia flexuosa*) é uma palmeira bastante abundante nas regiões amazônicas e nasce em locais pantanosos e inundados. Essa palmeira produz um fruto com polpa que apresenta cerca de 20 a 30 % de um óleo avermelhado^{13,14}. Esse óleo tem grande potencial para produção de biodiesel como observado por Lima *et al.*,⁴ que realizou a reação de transesterificação deste com hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, razão molar 6:1 para metanol:óleo em 1 h de reação e obteve 90 % de conversão.

Os óleos vegetais brutos são obtidos através de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas. Sendo que no método químico é usado um solvente como extrator e/ou prensagem; e no método físico somente prensagem. Quando bruto o óleo vegetal contém impurezas como por exemplo, sólidos suspensos, ácidos graxos livres ou umidade; a qualidade e estabilidade do produto é prejudicada, sendo necessário remover estas impurezas, pelos processos de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a

desacidificação, a desodorização e a secagem.¹⁵

Para que se possa utilizar os óleos vegetais na alimentação ou para a produção de biodiesel, é necessário que esses tenham sua qualidade acreditada por normas vigentes, sejam nacionais ou internacionais. Assim, faz-se necessário a análise de parâmetros físico-químicos desses óleos. Parâmetros esses como, densidade, viscosidade, índice de acidez, de iodo, de saponificação, peróxido, umidade, etc.

Para o caso do biodiesel as normas regulamentadoras brasileiras e europeias determinam que esse combustível apresente até 0,25 % de acidez ($0.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$), estabilidade oxidativa mínima de 6 h e teor de água máximo de 0,05 %.^{16,17} Esses parâmetros são intimamente influenciados pela qualidade e tipo da matéria prima. Dessa forma, é necessário ampliar o conhecimento sobre novos óleos para obtenção de biodiesel, além de incentivar o mercado nordestino com propostas de aproveitamento das plantas encontradas naturalmente nessa região brasileira.¹⁸

O presente trabalho teve como objetivos a extração dos óleos de babaçu e pinhão manso, bem como o estudo químico e físico-químico dos óleos de babaçu, buriti, macaúba e pinhão manso, para uma possível utilização como matérias-primas na produção do biodiesel.

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes utilizados

Hidróxido de sódio (Synth), hidróxido de potássio (Synth), biftalato de potássio (Synth), fenolftaleína (Dinâmica), éter etílico (Synth), álcool etílico (Synth), álcool metílico (Synth), ácido fosfórico (Alphatec), sulfato de sódio anidro (Vetec), carbonato de sódio anidro (Vetec), cloreto de sódio (Synth), hexano (Synth). Todos os reagentes usados nesse trabalho foram de grau analíticos e usados

conforme recebidos. Água destilada, solução metanólica de KOH (2 mol L^{-1}).

2.2. Óleos estudados

Os óleos de buriti e macaúba foram doados por comunidades da cidade de Currais, situado no cerrado do estado do Piauí. Os óleos foram obtidos de frutos colhidos por comunidades que trabalham com o extrativismo. Portanto, não foram extraídos por nós nesse trabalho. Nós recebemos os óleos já extraídos e não as sementes para extração.

Os óleos de babaçu e pinhão manso foram extraídos no Laboratório de biodiesel e matérias, LBM, da Universidade Federal do Piauí, UFPI, utilizando sementes de babaçu e de pinhão manso doadas pela EMBRAPA MEIO-NORTE – Teresina – PI.

As sementes do pinhão manso foram oriundas de um experimento conduzido na área experimental da Embrapa Meio-Norte, no município de Teresina, (latitude de $5^{\circ}5'20''$ sul e longitude de $042^{\circ}48'07''$ oeste), Piauí, Brasil. O plantio nos tubetes foi realizado em 24/04/08. Em 30 de junho de 2008, realizou-se o transplante das mudas para o campo, em um espaçamento $2,0 \times 2,0\text{m}$. Realizaram-se duas colheitas: 14 a 17 de setembro e 23 de outubro de 2012.

As sementes do babaçu vieram de um experimento realizado por pesquisadores da Embrapa Meio Norte e foi conduzido no campo experimental localizado no município de Teresina (latitude de $5^{\circ}5'20''$ sul e longitude de $042^{\circ}48'07''$ oeste). As plantas foram plantadas no ano de 2004 e os frutos colhidos em novembro de 2014.

2.3. Extração dos óleos (babaçu e pinhão-mansão)

A extração destes óleos foi realizada com a utilização do aparelho de Soxhlet (extração com solvente orgânico, hexano), de acordo com a metodologia proposta pelo IAL.¹⁹ As sementes foram trituradas, separadamente, e postas para secar em estufa a 105 °C por 1 hora. Após o aquecimento, as amostras foram deixadas em temperatura ambiente por cerca de 30 minutos. As amostras foram pesadas (massa P) e adicionadas, separadamente, em cartuchos de tecido, sendo estas inseridas no Soxhlet. O equipamento foi acoplado em um

balão de fundo redondo (500 mL) e foram adicionados 300 mL de hexano ao extrator, através de três ciclos extrativos do Soxhlet. Acoplou-se ao extrator um condensador conectado a um sistema de refrigeração e o aparato (balão + extrator + condensador) foi inserido em uma manta de aquecimento com temperatura de 60 °C por 12 horas. Após o processo de extração, a mistura solvente e o óleo foram separados em um evaporador rotativo em pressão reduzida e o óleo extraído foi pesado (massa N) para calcular o rendimento extrativo (RE).

Cálculo do teor de óleo nas sementes (rendimento extrativo – RE):

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{RE (\%, m/m)}$$

Onde:

N = massa de óleo extraído (g)

P = massa da amostra (sementes trituradas) (g)

2.4. Processo de purificação dos óleos (babaçu, buriti, pinhão-mansão e macaúba)

2.4.1. Processo de degomagem com ácido fosfórico (H₃PO₄), neutralização e secagem.

A degomagem ácida foi feita com uma massa de 200 g de cada óleo (babaçu, buriti, macaúba e pinhão-mansão), aquecida a uma temperatura de 60 °C. Após o aquecimento, adicionou-se 0,1 % de H₃PO₄ concentrado ao óleo (baseado na massa de óleo utilizada), e solução de NaOH (8 %), suficiente para

neutralizar de 70-90 % do ácido adicionado. Água quente (2 % em relação à massa de óleo) foi adicionada à mistura sob agitação por uma hora para que ocorresse a precipitação das gomas. Separou-se a goma formada pelo processo de decantação por 15 minutos e em seguida por centrifugação (centrífuga – modelo LSDTL 40B, marca - LS Logen Scientific). Esse procedimento de adição de água foi feito por duas vezes. Após a separação das gomas, neutralizou-se o óleo usando-se 20 mL de carbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente, colocando em seguida sob forte agitação durante 30 minutos. Posteriormente, centrifugou-se o óleo a 3000 rpm por 5 minutos. Logo após, secou-se o óleo com sulfato de sódio anidro (1 % em relação a massa do óleo). Em seguida, a amostra passou pelo processo de filtração para a remoção do sulfato de sódio.²⁰ A figura 1 mostra o fluxograma do processo de degomagem com ácido fosfórico.

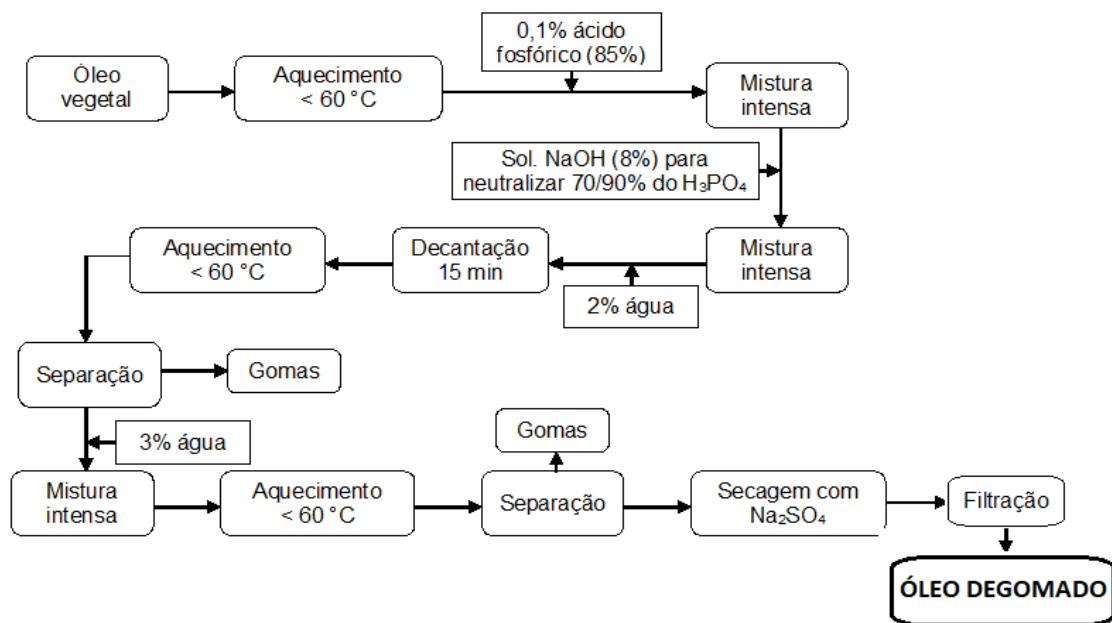


Figura 1. Fluxograma do Processo de Degomagem com Ácido Fosfórico dos Óleos

2.4.2. Processo de Degomagem com Água, neutralização e secagem

A degomagem com água foi feita adicionando cerca de 3 % de água (em relação à massa de óleo) ao óleo previamente aquecido a 70 °C, e submetido a agitação por 30 minutos. O precipitado formado foi separado por filtração. Após a filtração, neutralizou-se o óleo com a adição de 20 mL de carbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente, colocando em seguida sob forte agitação durante 30 minutos. Posteriormente, centrifugou-se o óleo a 3000 rpm por 5 minutos. Logo após, secou-se o óleo com sulfato de sódio anidro (1 % em relação a massa do óleo). Em seguida, a amostra foi filtrada para a remoção do sulfato de sódio.²⁰

2.5. Caracterização físico-química dos óleos (babaçu, buriti, pinhão-manso e macaúba)

2.5.1. Índice de Acidez – IA

A determinação do índice de acidez (IA) foi realizada de acordo com a metodologia proposta pelo IAL.¹⁹ Pesou-se cerca de 2 g de óleo em Erlenmeyer (125mL). Adicionou-se ao frasco 25 mL de solução neutra éter-álcool (2:1) como solvente. Acrescentou-se 3 gotas de fenolftaleína ao sistema (amostra + solução éter-álcool) e titulou-se com solução padronizada (0,1 mol L⁻¹) de hidróxido de sódio (NaOH). O índice de acidez (em %, m/m, de ácido oléico) foi determinado usando a equação 1:

$$IA = \frac{V \times M \times F \times 5,61 \times 100}{m} \text{ (mg KOH g}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: [V - volume (mL), M – concentração (mol L⁻¹), F - fator de correção] todos referentes à solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹; m - massa da amostra do óleo investigado (g).

2.5.2. Índice de Saponificação – IS

A determinação do índice de saponificação (IS) seguiu a metodologia proposta pelo IAL.¹⁹ Uma amostra contendo cerca de 5 g de óleo foi pesada em um balão de fundo chato com boca esmerilhada. Em seguida foram acrescentados 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 2 moles L⁻¹ a esta amostra. Uma prova em branco foi preparada pela adição de 50 mL de solução alcoólica de

hidróxido de potássio (KOH) 2 moles L⁻¹ a outro balão de fundo chato com boca esmerilhada. Cada balão independentemente foi conectado a um condensador de refluxo (tipo bolas) e submetidos ao aquecimento até ebulição e mantidos durante 30 minutos até total saponificação da amostra. Estes balões foram resfriados, adicionados de 3 gotas de fenolftaleína e foram titulados com solução 0,5 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl). O índice de saponificação (em mg KOH/g óleo) foi calculado usando a equação 2.

$$IS = \frac{28,05 \times F \times (B - A)}{m} \quad (\text{mg de KOH } g^{-1}) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: [A - volume gasto na titulação da amostra (mL), B - volume gasto na titulação da prova em branco (mL), F - fator de correção] todos referentes à solução padrão de HCl 0,5 mol L⁻¹; m - massa da amostra do óleo investigado.

carbono (CCl₄) e 25 mL de solução de Wijs no frasco contendo a amostra, agitando-se a mistura até a completa homogeneização. A mistura foi deixada em repouso na ausência de luz por 30 min. (ensaio de fixação do iodo ao óleo). Após o período de repouso adicionou-se à amostra 10 mL de uma solução de iodeto de potássio a 15 % e 100 mL de água recentemente fervida e resfriada (deslocamento do iodo). Titulou-se a amostra com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento de uma cor amarela. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 1 % e continuou a titulação até o desaparecimento da cor azul. Repetiu-se o mesmo procedimento para uma prova em branco (sem uso da amostra do óleo investigado). O índice de iodo (em g I₂/100 g óleo) foi calculado usando a equação 3.

2.5.3. Índice de Iodo – II

A determinação do índice de iodo (II) seguiu a metodologia proposta pelo IAL.¹⁹ A amostra de óleo foi filtrada, e uma alíquota de cerca de 0,25g é retirada do filtrado e adicionada em um frasco Erlenmeyer (500 mL) com tampa (para evitar perda de iodo durante o ensaio de fixação e do deslocamento). Adicionou-se 10 mL de tetracloreto de

$$II = \frac{(Vb - Va) \times M \times F \times 12,89}{m} \quad (\text{g I}_2 \text{ } 100 \text{ g}^{-1}) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde: [Vb – volume (mL) gasto na titulação do branco, Va – volume (mL) gasto na titulação da amostra do óleo investigado, M – concentração (mol L⁻¹), F - fator de correção] todos referentes à solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹; m - massa da amostra do óleo investigado (g).

2.5.4. Índice de Peróxido – IP

O índice de peróxido (IP) foi determinado usando a metodologia proposta pelo IAL.¹⁹ Pesou-se cerca de 5g de amostra em um frasco Erlenmeyer (250 mL) e adicionou-se 30 mL de solução de ácido acético-clorofórmico (3:2) sob agitação até a completa dissolução

da amostra. Adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio (KI), deixando a amostra em repouso e ao abrigo da luz por 1 minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se a mistura com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹, até o desaparecimento da cor amarela. Adicionou-

se 0,5 mL de solução indicadora de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. O mesmo procedimento foi feito para uma prova em branco. O índice de peróxido (em miliequivalentes peróxido/kg óleo) foi calculado usando a equação 4.

$$IP = \frac{(B - A) \times M \times F \times 1000}{m} \text{ (meq kg}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde: [A - volume (mL) gasto na titulação da amostra, B - volume (mL) gasto na titulação do branco, M - concentração (mol L⁻¹), F - fator de correção] todos referentes à solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol L⁻¹; m - massa da amostra do óleo investigado.

2.5.5. Densidade Relativa (DR) dos óleos (Babaçu, Buriti, Pinhão manso e Macaúba)

As amostras de óleos foram aquecidas até cerca de 25 °C e filtradas para a remoção de impurezas. Cada amostra foi resfriada a 20 °C e transferida para um picnômetro (de 25 mL),

pesado previamente, com o cuidado para evitar a formação de bolhas de ar. O picnômetro com a amostra de óleo investigado foi tampado e imerso em um banho-maria a 25 °C e mantido nesta temperatura por 30 min. O óleo escorrido pela lateral do recipiente foi removido e o frasco foi retirado do banho, secado e pesado. Após a nova pesagem, calculou-se a densidade relativa (DR) do óleo investigado usando a equação 5. O picnômetro foi usado também com água destilada e pesado de forma semelhante ao descrito para o óleo investigado para determinação desta densidade relativa.²¹

$$DR (25^{\circ}C) = \frac{A - B}{C - B} \text{ (g cm}^{-3} \text{ à } 25^{\circ}C\text{)} \quad \text{Eq 5}$$

Onde: A - massa do picnômetro contendo o óleo investigado; B - massa do picnômetro vazio; C - massa do picnômetro contendo água destilada a 25 °C.

2.5.6. Viscosidade Cinemática (VC) dos óleos (babaçu, buriti, pinhão manso e macaúba)

A viscosidade dos óleos investigados foi medida usando um viscosímetro cinemático Cannon-Fenske 350 e um banho térmico (Kohler KV3000) com controle de temperatura em 40 °C, de acordo com a norma NBR 10441.²² A viscosidade cinemática é a resistência ao fluxo de um fluido sob gravidade. É calculada através do produto entre o tempo de fluxo medido e a constante de calibração do viscosímetro conforme mostra a equação 6.

$$v = Cxt \text{ (mm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ à } 40^{\circ}C\text{)} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: ν - valor da viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$); C - constante de calibração do viscosímetro ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$); t - tempo de fluxo medido (s)

O teor de umidade e materiais voláteis nos óleos extraídos e purificados, foi determinado de acordo com o método AOCS Bc 2-49,²³ e calculado usando a Equação 7.

2.5.7. Teor de umidade e voláteis (UMV) dos óleos (Babaçu, Buriti, Pinhão manso e Macaúba)

$$UMV \% = \frac{(\text{massa da amostra úmida} - \text{massa amostra seca})}{\text{massa da amostra úmida}} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

2.6. Transesterificação dos óleos

A composição química dos óleos foi determinada por meio de reações de transesterificação, com produção de ésteres metílicos (biodiesel), seguida de caracterização analítica por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Cromatografia Gasosa.

Transesterificação – Os óleos foram transesterificados segundo metodologia descrita pela IUPAC, com algumas modificações.^{24,25}

Uma solução alcoólica de KOH foi preparada pesando-se 2,8055 g de KOH e dissolvendo-se com 25 mL de metanol (CH_3OH) para a preparação do catalisador metóxido de potássio. Foram utilizados 0,1 g de cada óleo, 2,0 mL de hexano e 0,2 mL da solução metanólica de KOH ($2,0 \text{ moles L}^{-1}$) preparada conforme descrito. A amostra foi submetida à agitação em Vortex (marca-Nortecienfca e modelo-Na 3600) por 20 minutos. Após este tempo de agitação, adicionou-se 2,0 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) para facilitar a separação das fases. A mistura reacional foi transferida para um funil de decantação para separar as duas fases formadas: a menos densa (ésteres metílicos ou biodiesel impuro) da mais densa (glicerina impura e misturada com a solução de cloreto de sódio empregada). Os ésteres metílicos foram lavados por três vezes com água, para

separação das impurezas, em aquecido para eliminação da água e filtrado em sulfato de sódio.

2.7. Caracterização dos óleos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Spectrum 100 da marca Perkin Elmer com transformada de Fourier. A leitura de cada amostra foi realizada com 16 varreduras na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ em pastilha de KBr.²⁶

2.8. Caracterização dos ésteres metílicos por análise cromatográfica

Para a identificação da composição química (em termos de ácidos graxos presentes nos óleos estudados – perfil graxo) fez-se uso do método EN 14103, utilizando cromatógrafo gasoso GC – Shimadzu 2010 plus, com coluna capilar Rtx-Wax, acoplado com detector de ionização de chama (FID), injetando ($1\mu\text{L}$) de amostra com programa de temperatura da coluna de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ por 50 minutos, temperatura de FID de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e os fluxos de H_2 , ar e gás de arraste (N_2) 40, 400 e 25 mL min^{-1} , respectivamente.²⁷

2.9. Análise termogravimétrica dos óleos

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments, TGA Q-600, conduzido em atmosfera de Nitrogênio, razão de aquecimento de 10 °C min.⁻¹ e variação de temperatura de 27 a 600 °C. Utilizou-se panela de alumínio com furo na tampa de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro. A massa da amostra inicial utilizada no ensaio foi de cerca de 5 mg. A perda de massa da amostra foi determinada como a diferença entre a massa inicial e final.²⁸

2.10. Estabilidade oxidativa dos óleos

O período de indução ou tempo necessário para ocorrência de oxidação na amostra

(estabilidade à oxidação) foi determinado segundo o método EN 14112 [Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – “Determination of oxidation stability” (accelerated oxidation test)],²⁹ onde cerca de 3 g de amostra foram mantidas em um vaso de reação, a temperatura de 110 °C e sob fluxo de ar constante de 10 L h⁻¹ em aparelho Rancimat da marca Metrhom.

3. Resultados e Discussão

3.1. Extração dos óleos

Os rendimentos das seis extrações de óleos das sementes de babaçu e de pinhão manso são mostrados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Rendimento extrativo do óleo de pinhão-manso obtido na extração com hexano

Número de extrações	Quantidade de sementes ensaiadas	Massa das sementes trituradas (g)	Quantidade de óleo extraída (g)	% de óleo extraído	Rendimento extrativo médio (%)
1	200	75,8	51	67,24	62,64
2	200	76,4	49	64,13	
3	220	85,2	52	61,03	
4	220	86,5	54	62,42	
5	215	78,9	48	60,83	
6	215	79,7	48	60,22	

Tabela 2. Rendimento extrativo do óleo de babaçu obtido na extração com hexano

Número de extrações	Quantidade de sementes ensaiadas	Massa das sementes trituradas (g)	Quantidade de óleo extraída (g)	% de óleo extraído	Rendimento extrativo médio (%)
1	26	55,3	33	59,67	61,04
2	35	105,5	71	67,39	
3	35	105,1	66	62,79	
4	35	104,8	58	55,34	
5	40	123,5	74	59,91	
6	45	132,5	81	61,11	

As percentagens obtidas (média de 62,64 %) para o óleo de pinhão-mansão estão de acordo com o encontrado por Araújo *et. al.*,²⁷ que foi em torno de 64 %. Para o óleo de babaçu as percentagens encontradas (média de 61,04 %) estão acima do valor encontrado por Queiroga,³⁰ que foi de 47,51 % e um pouco abaixo (66,90 %) do encontrado por Pinto.³¹ Esse valor pode variar, pois o teor de óleo está diretamente relacionado com a região de produção da palmeira, da espécie e dos graus de maturação dos frutos.

3.2. Caracterização físico-química dos óleos (babaçu, buriti, macaúba e pinhão-mansão)

Os dados físico-químicos obtidos nesse estudo para os óleos brutos e purificados são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Parâmetros analíticos físico-químicos dos óleos brutos

Parâmetros determinados	Óleos			
	Babaçu	Buriti	Macaúba	Pinhão-mansão
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	1,58	1,67	8,74	3,99
Índice de saponificação (mg de KOH g ⁻¹)	233,56	183,78	213,45	198,79

Alguns estudos revelam que óleos com elevados índices de acidez, reduzem o rendimento da reação de transesterificação pela rota alcalina homogênea.³² Embora não exista uma especificação definida para óleos vegetais destinados a produção de biodiesel, geralmente, considera-se o óleo aceitável quando apresenta índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g do óleo.³³ O índice de acidez das amostras dos óleos de babaçu e de buriti brutos, foi inferior a este referencial sendo de

1,58 (babaçu) e 1,67 mg KOH g⁻¹ (buriti), estando estes aptos a serem usados sem uma purificação prévia, na reação de transesterificação alcalina homogênea. Os óleos brutos de macaúba (8,74 mg KOH g⁻¹) e de pinhão-mansão (3,99 mg KOH g⁻¹) ficaram fora desta recomendação. Entretanto, após o processo de purificação, os óleos apresentaram índice de acidez dentro do estabelecido pela literatura,³⁴ 0,25 (babaçu), 0,22 (buriti), 0,41 (macaúba) e 0,67 (pinhão

manso) mg KOH g⁻¹. Esses resultados mostram que estes óleos podem ser transesterificados com catalisadores básicos onde a formação de sabão durante a reação será mínima, não prejudicando o rendimento em ésteres.

Quanto ao índice de saponificação as amostras de babaçu apresentaram alto teor de material saponificável, ou seja, um grande índice de saponificação. Para o óleo de babaçu bruto o índice de saponificação encontrado foi de 233,56 mg KOH g⁻¹ e, após a purificação, apresentou índice de 189,75 mg KOH g⁻¹, um pouco abaixo do valor encontrado na literatura,³⁵ 211 mg KOH g⁻¹ e maior que o encontrado por Nascimento,³⁶ que foi de 119,9 mg KOH g⁻¹. Para o óleo de buriti bruto

o valor encontrado foi de 183,78 e o purificado foi de 147,06 mg KOH g⁻¹, que está próximo do valor encontrado por Carvalho e colaboradores que foi de 140,8 mg KOH g⁻¹.³⁷ O valor do índice de saponificação obtido para o óleo de macaúba bruto foi de 213,45 e o purificado de 200,21 mg KOH g⁻¹. Esse valor foi bem inferior ao encontrado por Amaral.³⁸ Para o óleo de pinhão-manso bruto o valor encontrado foi de 198,79 e o purificado foi de 175,24 mg KOH g⁻¹ e está abaixo do encontrado por Espíndola *et al.*,³⁹ que foi de 190,02 mg KOH g⁻¹. Entretanto pode-se considerar que todos os valores encontrados para o índice de saponificação tanto no bruto como no purificado estão dentro do esperado para estes óleos.

Tabela 4. Parâmetros analíticos físico-químicos dos óleos purificados

	Óleos			
	Babaçu	Buriti	Macaúba	Pinhão-manso
Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,25	0,22	0,41	0,67
Índice de saponificação (mg de KOH g ⁻¹)	189,75	147,06	200, 21	175,24
Índice de Iodo (g I ₂ 100 g ⁻¹)	17,30	138,49	56,70	94,50
Índice de peróxido (meq kg ⁻¹)	1,52	6,20	16,83	2,77
Densidade (g cm ⁻³ ; à 25 °C)	0,923	0,909	0,926	0,907
Viscosidade (mm ² s ⁻¹ ; à 40 °C)	34,84	43,29	54,78	33,03
Umidade e matéria volátil (%)	1,53	1,62	1,60	1,61
Período de Indução (h; à 110 °C)	37,89	66,71	23,54	15,67

O índice de iodo é um parâmetro é usado para medir o grau de insaturação de óleos e gorduras. Por isso, é um importante indicador da degradação da matéria graxa, sendo usado para determinar as propriedades químicas e físicas dos óleos.⁴⁰ As amostras de óleos purificados de buriti e pinhão-manso apresentaram alto índice de iodo, devido à quantidade de insaturações presentes nos ácidos graxos, como será mostrado pela análise de cromatografia gasosa. Os óleos purificados de macaúba e de babaçu apresentaram um índice de iodo bem abaixo dos valores encontrados nos óleos de buriti e

de pinhão manso. Entretanto o óleo de macaúba apresentou um índice um pouco superior ao do óleo de babaçu.

O índice de peróxido é um indicador do grau de oxidação do óleo ou gordura. Nessa determinação ocorre a adição da solução de iodeto de potássio saturada à amostra, de forma que os íons iodeto reagem com os peróxidos, produzindo I₂.⁴⁰ O óleo de pinhão-manso purificado apresentou o maior índice de peróxido se comparado com os óleos de babaçu, buriti e macaúba.

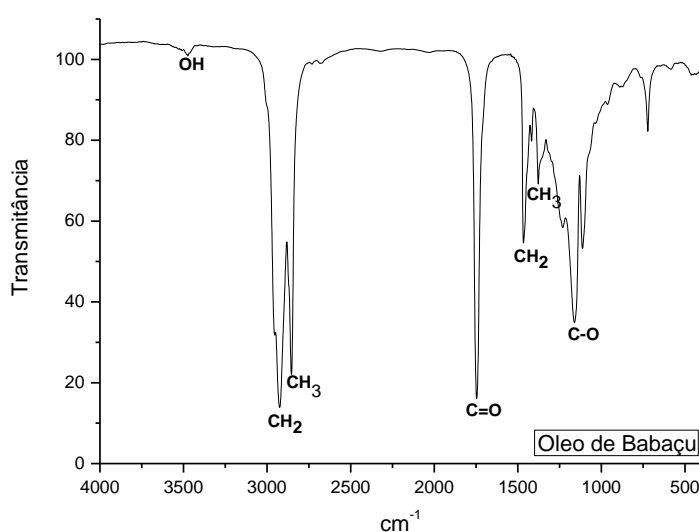
Como observado na tabela 3, as densidades e viscosidades dos óleos analisados encontram-se dentro daqueles descrito na literatura para esses óleos.⁴¹

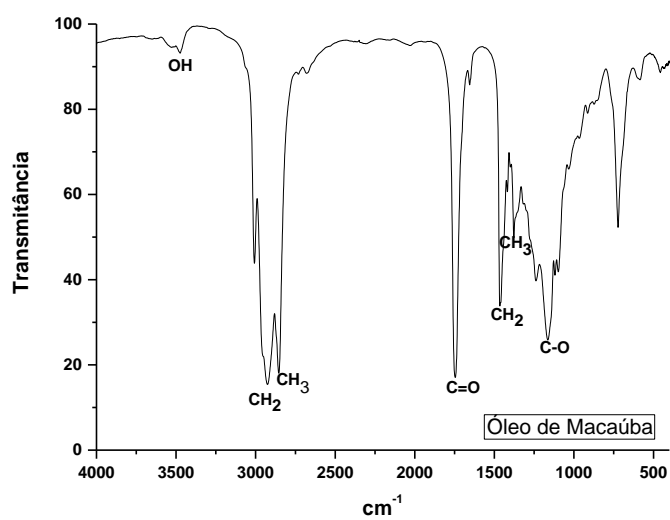
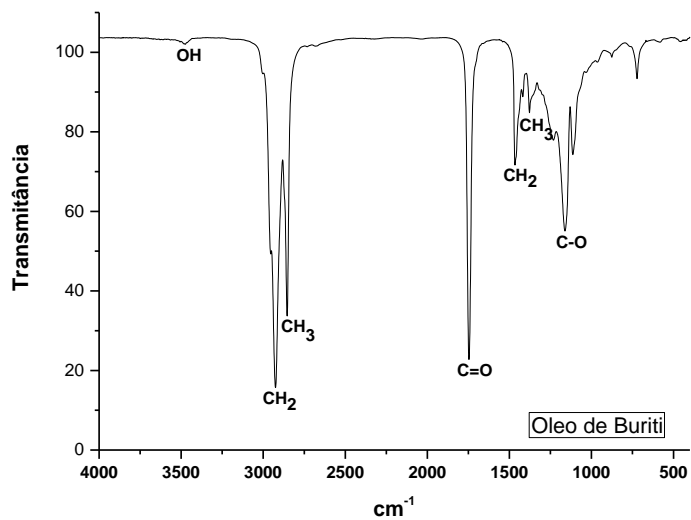
De acordo com a Instrução Normativa nº 49/2006 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento,⁴² a quantidade máxima de umidade e produtos voláteis permitida para óleos refinados é de 0,1 % e para óleos brutos é de 0,5 %. No caso dos óleos estudados nesse trabalho, o teor de umidade e matéria volátil está acima do permitido. Isso pode ser justificado pelo fato do processo de purificação ser utilizado várias soluções aquosas, fazendo com que a etapa de secagem não fosse totalmente eficiente.

Os valores de período de indução só foram medidos para os óleos purificados e foram encontrados os seguintes resultados: babaçu, buriti, macaúba e pinhão manso foram, 37,89 h, 66,71 h, 23,54 h e 15,67 h, respectivamente. Esses valores condizem com outros valores encontrados na literatura.²⁶ O maior valor de período de indução foi o do óleo de buriti, o que já era esperado, visto que esse óleo é rico em carotenoides como o β -caroteno (vitamina A) que é um antioxidante natural. Esse dado é corroborado pelo baixo índice de peróxido.⁴⁰

3.3. Caracterização dos óleos por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho, para os óleos estudados, são mostrados na Figura 2. Pode-se observar que na região de 2930 a 2858 cm^{-1} tem a existência das bandas de absorção correspondentes a estiramento ou deformação axial, simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupo CH_2 e CH_3 . A existência de tais grupamentos também é confirmada pela presença das bandas de absorção em torno de 1463 e em 1376 cm^{-1} correspondentes às deformações angulares simétricas da ligação C-H, tanto para $-\text{CH}_2$ como para $-\text{CH}_3$. As bandas de absorção em 1744-1740 cm^{-1} representam o estiramento C=O e em 1170-1165 cm^{-1} representa o estiramento C-O característico de ésteres. Pode-se observar que os óleos apresentaram uma banda larga entre 3592-3440 cm^{-1} a qual é característica de deformação axial de grupos hidroxilas (O-H), em ligações de hidrogênio, de forma a sugerir a presença de água.²⁶





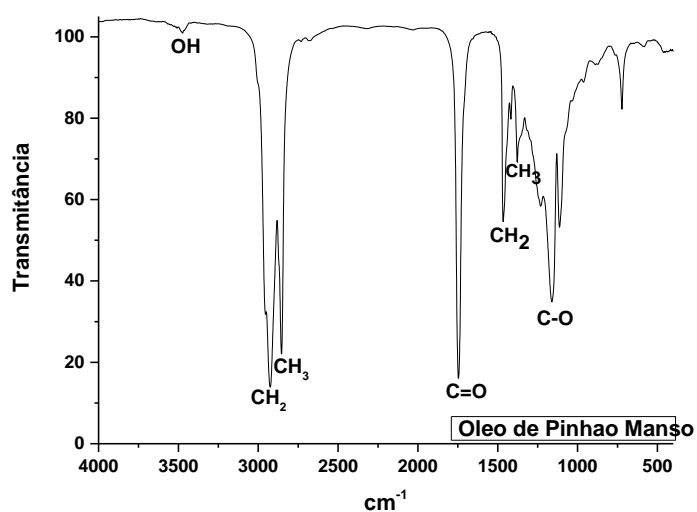
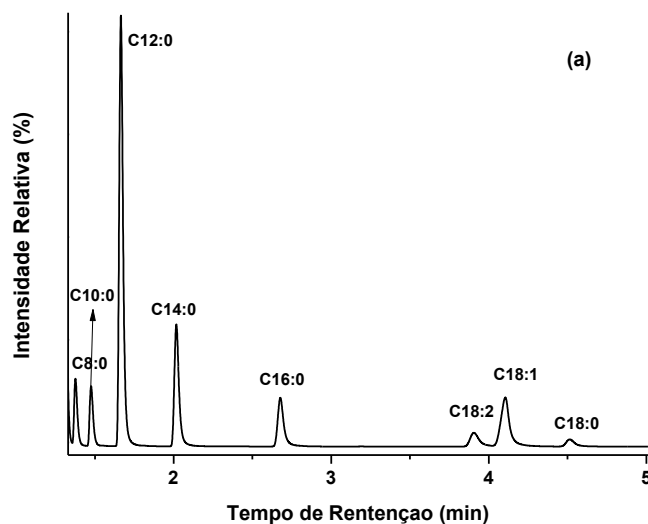
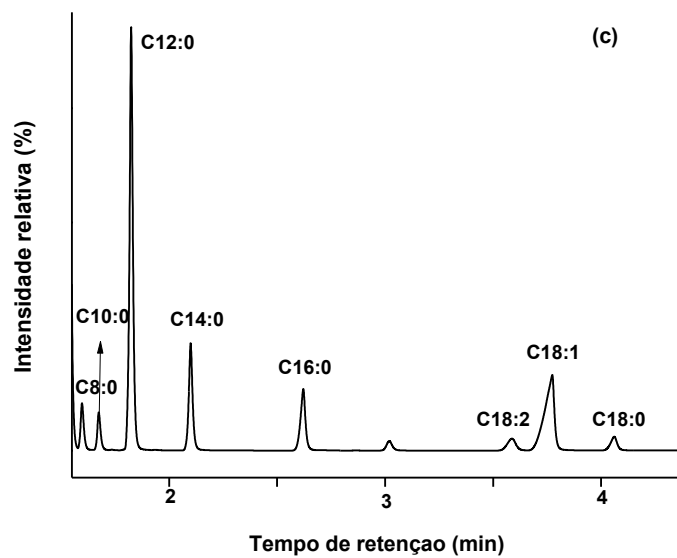
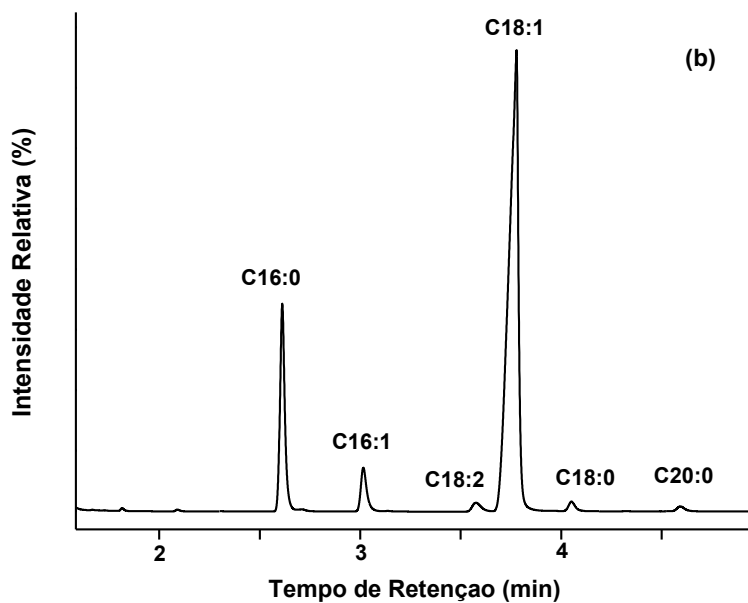


Figura 2. Espectros de infravermelho dos óleos de babaçu, buriti, macaúba, pinhão-manso

3.4. Caracterização dos ésteres metílicos por análise cromatográfica

Com base nas análises cromatográficas para os óleos estudados, verificou-se o perfil graxo dos óleos estudados que são mostrados na Figura 3.





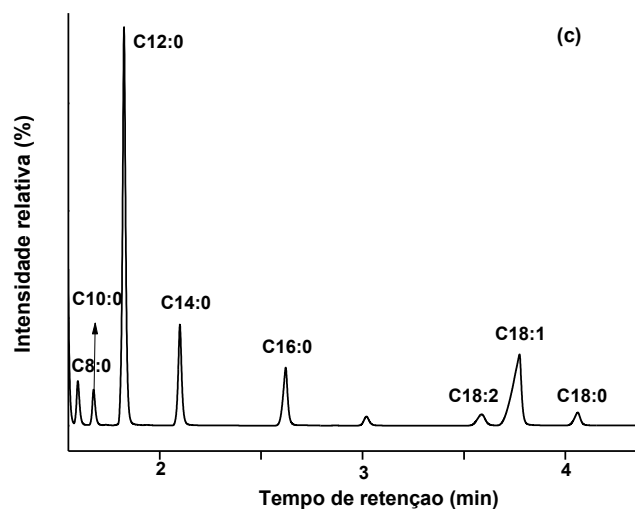


Figura 3. Cromatogramas das análises realizadas por cromatografia em fase gasosa (CG) dos óleos estudados: (a) babaçu, (b) buriti, (c) macaúba e (d) pinhão-manso

O perfil cromatográfico do óleo de babaçu mostrou os seguintes ácidos graxos, C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0, C18:1 e C18:2 mostrados na Figura 3-a. O cromatograma do óleo de buriti (Figura 3-b) mostrou os seguintes picos característicos de ácidos graxos: C16:0, C16:1, C18:0, C18:1 e C18:2. O cromatograma do óleo de macaúba (Figura 3-c) apresentou 9 picos, sendo possível a identificação de 7 substâncias das quais representam os seguintes ácidos graxos: C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0, C18:1 e C18:2. O perfil cromatográfico do óleo de

pinhão-manso, representado na Figura 3-d, mostrou os seguintes ácidos graxos: C16:0, C18:0, C18:1 e C18:2. Os perfis cromatográficos obtidos para os óleos de macaúba e buriti expostos nas figuras 3-c e 3-d respectivamente estão de acordo com os perfis fornecidos na literatura.^{26,27,28}

Na Tabela 5 estão descritas as porcentagens encontradas dos ácidos graxos presentes nos óleos de babaçu, buriti, macaúba e pinhão-manso.

Tabela 5. Porcentagens dos ácidos graxos presentes nos óleos estudados

	Babaçu (%)	Buriti (%)	Macaúba (%)	Pinhão-manso (%)
(C8:0)	6,01		3,79	
(C10:0)	5,66		2,91	
(C12:0)	44,20		36,28	
(C14:0)	10,20		8,69	
(C16:0)	6,001	29,65	5,02	22,75
(C16:1)		6,04		
(C18:0)	1,81	0,99	1,35	36,60
(C18:1)	9,72	69,0	7,34	50,64
(C18:2)	0,90	0,99	0,92	6,33
(C20:0)		0,81		

O óleo de babaçu contém a maior porcentagem de ácido láurico (C12:0) destes compostos. Esse ácido graxo é importante na indústria devido a sua resistência à oxidação e, por possuir uma cadeia carbônica curta, que permite uma interação mais efetiva com o agente transesterificante.²³ O óleo de buriti possui uma grande porcentagem de ácido oleico (C18:1). O ácido oleico possui ótima estabilidade devido à sua única dupla ligação presente na cadeia.⁴³ O óleo de macaúba contém um grande percentual de ácido láurico (C12:0) com 36,28 %, semelhante ao óleo de babaçu que apresenta 44,20 %.

O óleo de pinhão-mansão, assim como o óleo de buriti possui uma grande porcentagem de ácido oleico (C18:1). O ácido oleico possui ótima estabilidade devido à sua única dupla ligação presente na cadeia carbônica.⁴³

3.5. Análise termogravimétrica dos óleos

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica rápida que determina o ponto de ebulição de compostos orgânicos, através das alterações na massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo.^{44,45,46} Além disso, pode-se determinar o limite de temperatura máxima em que esses materiais podem ser processados sem que ocorra alguma alteração na sua estrutura. As curvas termogravimétricas dos óleos (Fig. 4) foram obtidas em condições iguais àsquelas utilizadas para os biodiesel, exceto o limite máximo de temperatura que foi até 550 °C para que se obtivesse patamares bem definidos na curva termogravimétrica destes.

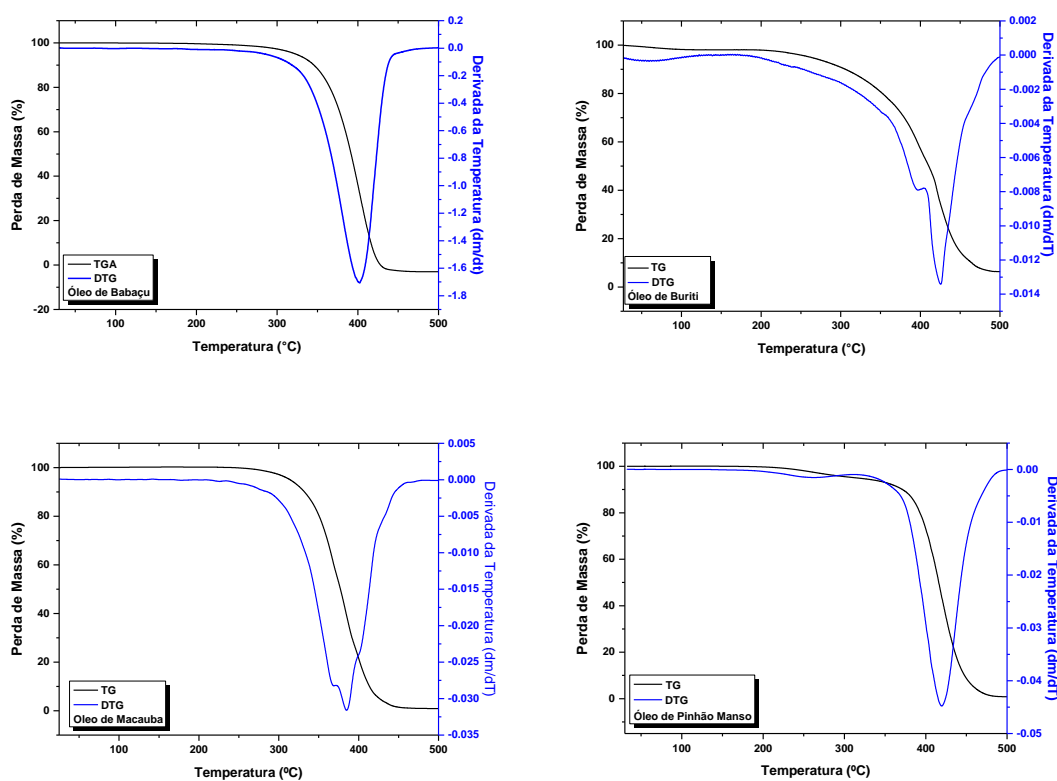


Figura 4. Curva TG/DTG dos óleos de babaçu, buriti, macaúba e de pinhão-mansão

A curva termogravimétrica do óleo de babaçu mostra uma perda de massa de 99,67 % na faixa de temperatura entre 392,61 e 421,84 °C. Lima et al., estudaram a análise termogravimétrica do óleo de babaçu e encontraram uma perda de massa bem acentuada na faixa de temperatura entre 290 °C e 400 °C, que pode ser atribuída a uma única substância ou uma mistura com pequenas diferenças de massas moleculares, que é o caso dos glicerídeos.²⁸

A curva termogravimétrica do óleo de buriti mostra três perdas de massas. Uma iniciando em 25 °C e terminando em 89,73 °C, que foi atribuída a perda de água (4,4 %). Uma segunda perda ocorreu entre 189,71 °C a 407,09 °C correspondendo a 55 % de perda de massa e a terceira ocorreu entre 407,09 °C a 515,5 °C, correspondendo a 37,6 % de perda de massa. Faria et al, encontram apenas uma perda de massa iniciando em 321 °C e terminando em 483 °C.⁴⁷

Observando a curva termogravimétrica do óleo de macaúba, nota-se dois eventos de perda de massa. Um iniciando em 239,36 °C e terminando em 373,22 °C com 90 % de perda, o outro evento iniciando-se em 373,22 e terminando em 461,24 °C com 7 % de perda de massa. Ciconini et al.,⁴⁸ encontraram 3 eventos de perda de massa para o óleo de macaúba, 1º evento (193,58-387,09 °C), 2º evento (387,08-483,12 °C) e 3º evento (483,12-598,23 °C). No caso do óleo de macaúba estudado nesse trabalho só foi possível verificar dois eventos de perda de massas.

A curva termogravimétrica do óleo de pinhão-manso apresentou um pico de perda de massa correspondendo a 98,73 % entre 222,68 °C e 503,28 °C. O óleo do pinhão manso estudado por Araújo et al, apresentou duas perdas de massa, sendo a primeira com maior perda de massa de 89,45 % entre 307,95 °C e 446,44 °C e a segunda com 9,05 % de perda entre 446,44 e 495,63 °C.²⁷

Todas essas diferenças encontradas no estudo termogravimétrico dos óleos estudados nesse trabalho e o que está descrito na literatura pode estar relacionado com a composição em ácidos graxos dos óleos. Segundo a literatura, os eventos estão relacionados à presença de ácidos graxos poliinsaturados, ácidos monoinsaturados e ácidos saturados.⁴⁹ E como existe uma variação da quantidade desses ácidos em cada tipo de óleo bem como devido a procedência do óleo, então os eventos encontrados variaram daqueles encontrados na literatura.

O ponto de ebulição ou volatilidade dos óleos são dependentes da composição dos ácidos graxos, principalmente do comprimento da cadeia e do número de insaturações presentes em um determinado tipo de óleo.^{29,45,46,47} A análise termogravimétrica é uma técnica rápida capaz de medir a pressão de vapor e ponto de ebulição de compostos orgânicos, incluindo triglicerídeos e mostra resultado precisos (± 5 %). Não há evidência de decomposição térmica quando a medida do ponto de ebulição e pressão de vapor é realizada por termogravimetria a 1 atm.^{28,44,45,46}

A tabela 6 mostra a temperatura on set (ponto de ebulição) e a temperatura de estabilidade dos óleos estudados nesse trabalho. Os resultados foram comparados com outros estudos descritos na literatura. A temperatura de estabilidade térmica dos óleos de buriti e de pinhão manso foram menores do que aquelas descritas na literatura. Entretanto as temperaturas on set (ponto de ebulição) foram maiores, com exceção do ponto de ebulição do óleo de babaçu que foi menor.

O óleo de buriti, por apresentar a quantidade de ácidos poli-insaturados maior que os óleos outros óleos, deveria apresentar uma temperatura on set menor, entretanto, esse óleo possui elevadas concentrações de compostos antioxidantes naturais, o que elevou sua temperatura on set.⁴³

Tabela 6. Estabilidade Térmica e Temperatura On set dos óleos de Babaçu, Buriti, Macaúba e Pinhão Manso

Óleo	Estabilidade Térmica (°C)	Estabilidade Térmica (°C) Literatura	Temperatura On set (°C)	Temperatura On set (°C) Literatura
Babaçu	280,53	262,13 ²⁸	402,17	445,76 ²⁸
Buriti	212,91	321,00 ⁴⁷	427,04	404,5 ⁴⁷
Macaúba	224,51	193,58 ⁴⁸	384,82	246,29 ⁴⁸
Pinhão Manso	228,48	307,95 ²⁷	418,39	330,93 ²⁷

4. Conclusões

Os resultados apresentados neste artigo mostraram que o método Soxhlet de extração se mostrou bastante eficiente na extração de óleos vegetais de babaçu e pinhão manso. Os resultados da composição química dos óleos estudados foram parecidos com os relatados na literatura, divergindo algumas vezes em concentração do ácido graxo, bem como do próprio ácido. Isso é devido a origem dos óleos, pois o terreno, o modo de plantio, a colheita e armazenagem das sementes podem interferir na composição de ácidos graxos dos óleos. O estudo termogravimétrico dos óleos mostrou que os óleos são estáveis acima de 200 °C e que o ponto de ebulição foi próximo de 400 °C para todos os óleos. Baseando-se nos resultados obtidos e nas características físico-químicas dos óleos usados neste estudo, pode-se concluir que os óleos de babaçu, buriti, macaúba e pinhão manso estão dentro dos padrões necessários para que haja a conversão de óleo em biodiesel, mostrando-se fontes promissoras e renováveis para a produção de biocombustíveis. Assim, as oleaginosas que deram origem aos óleos estudados têm potencial para serem aproveitadas em aplicações tecnológicas.

Referências Bibliográficas

¹ Atabani, A. E.; Silitongaa, A. S.; Badrudina, I. A.; Mahliaa, T. M. I.; Masjuki, H.; Mekhilef, S.; A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its

characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 2070. [CrossRef]

² Amini, Z.; Ilham, Z.; Ong, H. C.; Mazaheri, H.; Chen, W.; State of the art and prospective of lipase-catalyzed transesterification reaction for biodiesel production. *Energy Conversion and Management* **2017**, *141*, 339. [CrossRef]

³ Batista, A. C. F.; Silva, T. A.; Viera, A. T.; A brief discussion of general aspects of Biodiesel Production. *Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research medium* **2012**, *3*, 80. [Link]

⁴ Lima, R. P.; Luz, P. T. S.; Braga, M.; Batista, P. R. S.; Costa, C. E. F.; Zamian, J. R.; Nascimento, L. A. S.; Rocha Filho, G. N. Mururu (*Astrocaryum murumuru* Mart.) butter and oils of buriti (*Mauritia flexuosa* Mart.) and pracaxi (*Pentaclethra macroloba* (Willd.) Kuntze) can be used for biodiesel production: Physico-chemical properties and thermal and kinetic studies. *Industrial Crops and Products* **2017**, *97*, 536. [CrossRef]

⁵ Monteiro, J. M. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, **2007**. [Link]

⁶ Beltrão, N. E. M.; Oliveira, M. I. P.; *Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel*. EMBRAPA> campina Grande, 2007. [Link]

⁷ Vinhal, J. O.; Limma, C. F.; Barbosa, L. C. A. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *107*, 73. [CrossRef]

⁸ Moura, C. V. R.; Neres, H. L. S.; Lima, M. G.; Moura, E. M.; Moita Neto, J. M.; Oliveira, J.;

- Lima, J. R. O.; Stollin, I. M.; Araújo, E. C. E.; Cr/Al Oxide as Solid Acid Catalyst to Afford Babassu Biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2016**, *27*, 515. [CrossRef]
- ⁹ Kamel, D. A.; Farag, H. A.; Amin, N. K.; Zatout, A. A.; Ali, R. M. Smart utilization of jatropha (*Jatropha curcas* Linnaeus) seeds for biodiesel production: Optimization and mechanism. *Industrial Crops and Products* **2018**, *111*, 407. [CrossRef]
- ¹⁰ Jablonski, S. J.; Kulazynski, M.; Sikora, I.; Łukaszewicz, M. The influence of different pretreatment methods on biogas production from *Jatropha curcas* oil cake. *Journal of Environmental Management* **2017**, *203*, 714. [CrossRef]
- ¹¹ Grossi, J. A.; Pimentel, L. D.; Goulat, S. M.; Martins, A. D.; Santos, V. L.; Motoikel, S. Harvest and post-harvest conditions influencing macauba (*Acrocomia aculeata*) oil quality attributes. *Industrial Crops and Products* **2016**, *85*, 63. [CrossRef]
- ¹² Pires, T. P.; Souza, E. S.; Kuki, K. N.; Motoike. Ecophysiological traits of the macaw palm: a contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Industrial Crops and Products* **2013**, *44*, 200. [CrossRef]
- ¹³ Cunha, M. A. E.; Neves, R. F.; Souza, J. N. S.; França, L. F.; Araujo, M. E.; Brunner, G.; Machado, N. T. Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. *The Journal of Supercritical Fluids* **2012**, *66*, 181. [CrossRef]
- ¹⁴ Albuquerque, M. L. S.; Guedes, I.; Alcantara Jr., P.; Moreira, S. G. C., Barbosa, M.; Barbosa Neto, N.; Correa, D. S.; Zilio, S. C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) Oil by Absorption and Emission Spectroscopies. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 1113. [CrossRef]
- ¹⁵ Reda, S. Y.; Carneiro, P. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica* **2007**, *27*, 60. [Link]
- ¹⁶ ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Resolução nº 45/2014. [Link]
- ¹⁷ CEN. European Committee for Standardization. EN 14214—Biodiesel Standard. European Standard Organization, Brussels. **2003**. [Link]
- ¹⁸ Pinzi, S.; Garcia, I. L.; Lopez-Gimenez, F. J.; Castro, M. D. L.; Dorado, G.; Dorado, M. P.; The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 2325. [CrossRef]
- ¹⁹ IAL – Instituto Adolfo Lutz. *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*, 1a edição digital, 4a edição, Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 2008, cap. 4. [Link].
- ²⁰ Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, 1a. ed., Varela: São Paulo, 1998.
- ²¹ ABNT NBR 14065:2013, Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Ibid. Associação Brasileira de Normas Técnicas. [Link]
- ²² ABNT NBR 10441:2014, Produtos de petróleo — Líquidos transparentes e opacos — Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Ibid. Associação Brasileira de Normas Técnicas. [Link]
- ²³ AOCS Official Methods Bc 2-49, Moisture and Volatile Matter. Ibid. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society.
- ²⁴ IUPAC. Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives. 7th ed. Blackwell Scientific Publications: New Jersey, 1987. [Link].
- ²⁵ Aued-Pimentel, S.; Lago, J. H. G.; Chaves, M. H.; Kumagai, E. E. Evaluation of amethylation procedure to determine cyclopropenoids fatty acids from *Sterculia striata* St. Hil. Et Nauds seed oil. *Journal of Chromatography A* **2004**; *1054*, 235e9. [CrossRef]
- ²⁶ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7a ed, LTC: Rio de Janeiro, 2007.
- ²⁷ Araújo, F. D. S.; Araújo, I. C.; Costa, I. C. G.; Moura, C. V. R.; Chaves, M. H.; Araújo, E. C. E.

- Study of degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel of *Jatropha curcas* L. oil from three different Brazilian states. *Renewable Energy*, **2014**, *71*, 495. [CrossRef]
- ²⁸ Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; Biodiesel from babassu (*Orbignya* sp.) synthesized via ethanolic route. *Química Nova* **2007**, *30*, 601. [CrossRef]
- ²⁹ EN 14112:2003 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).
- ³⁰ Queiroga, V. P., Girão, E. G., Araujo, I. M. S., Gondim, T. M. S., Freire, R. M. M., Veras, L. G.C., Composição Centesimal de Amêndoas de Coco Babaçu em Quatro Tempos de Armazenamento, *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* **2015**, *17*, 207. [Link]
- ³¹ Pinto, G.P. Contribuição ao estudo tecnológico e econômico da neutralização do óleo de babaçu. *IAN, Boletim Técnico* **31**, **1956**, 207. [Link]
- ³² Ferrarri, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova* **2005**, *28*, 19. [CrossRef]
- ³³ Canakci, M.; Van Gerpen, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions ASAE* **2001**, *44*, 1429. [Link]
- ³⁴ Tavares, D. C.; Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, fritura e sebo bovino na produção de biodiesel, Dissertação de Mestrado, Universidade Rural do Rio de Janeiro, **2012**. [Link].
- ³⁵ Costa, C.L., França, .E.T.R., Santos, D. S., Costa, M. C. P., Barbosa, M. C. L., Nascimento, M. D. S., Caracterização Físico-Química de Óleos Fixos Artesanais do Coco de Babaçu (*Orbignya phalerata*) de Regiões Ecológicas do Maranhão – Brasil. *Pesquisa em Foco, São Luís*, **20**, 27. [Link]
- ³⁶ Nascimento, U. M.; Vasconcelos, A. C. S.; Azevedo, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por micro-ondas. *Eclética Química* **2009**, *34*, 37. [Link]
- ³⁷ de Carvalho, C. O.; Scudeller, V. V.; Sargentini Jr., E.; Fernandes, O. C. C.; Bolson, M. A. Em: *BioTupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central*, Silva, E. N. S. S.; Scudeller, V. V.; Cavalcanti, M. J. eds., vol 3, Rizoma Editorial: Manaus, 2011, Cap. 7. [Link]
- ³⁸ Amaral, F. P.; *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp-Campus de Botucatu, Brasil, 2007. [Link]
- ³⁹ Espindola, L. M.; Araujo, V. O.; Moraes, L. C. K. *Resumos do 8º Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul*, Mato Grosso do Sul, Brasil, 2014. [Link].
- ⁴⁰ Melo, M. A. M. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010. [Link]
- ⁴¹ Brock, J.; Nogueira, M. R.; Zakrzewski, C.; Corazza, F. C.; Corazza, M. L.; Oliveira, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **2008**, *28*, 564. [Link]
- ⁴² Sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa 49/2006. Disponível em: <http://www.codapar.pr.gov.br/arquivos/File/pdf/oleos_veg_ref_in_49_06.pdf> Acesso em: 20 dezembro 2017.
- ⁴³ Coimbra, M. C.; Jorge, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeate*) palm fruits. *Food Research International* **2011**, *44*, 2139. [CrossRef]
- ⁴⁴ Goodrum, J. W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy* **2002**, *22*, 205. [CrossRef]

- ⁴⁵ Goodrum, J. W.; Geller, D. P.; Lee, S. A. Rapid measurement of boiling points and vapor pressure of binary mixtures of short-chain triglycerides by TGA method. *Thermochimica Acta* **1998**, *311*, 71. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Goodrum, J. W.; Geller, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium-and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology* **2002**, *84*, 75. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Faria, E. A., Leles, M. I. G., Ionashiro, M., Zuppa, T. O., Antoniosi Filho, N. R., Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA, *Eclética Química* **2002**, *27*. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Ciconini, G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Católica Dom Bosco, Brasil. 2012. [[Link](#)]
- ⁴⁹ Souza, A. G.; Santos, J. C. O.; Conceição, M. M.; Silva, M. C. D.; Prasad, S. A. Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2004**, *21*, 265. [[CrossRef](#)]