



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITARIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E DA RAZÃO AMOSTRA:SOLVENTE
NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO CAROÇO DO PEQUI VISANDO
A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Aluna: Vanessa Viebrantz Oster

Orientador: Dr. Abraham Damian Giraldo Zuniga

PALMAS – TO

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITARIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E DA RAZÃO AMOSTRA:SOLVENTE
NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO CAROÇO DO PEQUI VISANDO
A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Aluna: Vanessa Viebrantz Oster

Orientador: Dr. Abraham Damian Giraldo Zuniga

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal do Tocantins como
parte dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Agroenergia
(Processos de obtenção de
biocombustíveis e avaliação de
aproveitamento de seus resíduos).**

PALMAS – TO

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca da Universidade Federal do Tocantins
Campus Universitário de Palmas

- O58 Oster, Vanessa Viebrantz
Influência do tempo de extração e da razão amostra: solvente no processo de extração do óleo do caroço do pequi visando a produção de biodiesel / Vanessa Viebrantz Oster. - Palmas, 2013.
72f.
- Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, 2013.
Linha de pesquisa: Processos de obtenção de biocombustíveis e avaliação de aproveitamento de seus resíduos.
Orientador: Prof. Dr. Abraham Damian Giraldo Zuniga.
1. Biodiesel. 2. Óleo vegetal. 3. Caroço de pequi. 4. Solvente Orgânico. I. Zuniga, Abraham Damian Giraldo. II. Universidade Federal do Tocantins. III. Título.
CDD 662.669

Bibliotecária: Emanuele Santos
CRB-2 / 1309

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizada desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITARIO DE PALMAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE EXTRAÇÃO E DA RAZÃO AMOSTRA:SOLVENTE
NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO CAROÇO DO PEQUI VISANDO
A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

ALUNO: VANESSA VIEBRANTZ OSTER

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Abraham Damian Giraldo Zuniga (Presidente)

Dr.ª Solange Cristina Carreiro (Examinadora Interna - UFT)

Dr. Edwin Elard Garcia Rojas (Examinador Externo- UFF)

Data da Defesa: 22/04/2013

As sugestões da Comissão Examinadora e as Normas PGA para o formato da Dissertação foram contempladas.

Dr. Abraham Damian Giraldo Zuniga (Presidente)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado sabedoria ao longo desta caminhada;

Ao professor Abraham pelo apoio, compreensão e pelo conhecimento compartilhado ao longo deste trabalho;

A Dênis Luciano, meu esposo, que de uma forma muito especial e carinhosa me apoiou em momentos de dificuldades com muito zelo e amor, tornando-se fundamental para a conclusão de mais uma etapa em nossas vidas;

À minha mãe, Dulce Viebrantz, ao meu irmão Rodrigo Viebrantz Oster e ao meu pai Walfredo Rudi Oster , pois sei que cada um, a sua maneira, torce por minhas conquistas;

Ao professor Dr. Edwin Elard Garcia Rojas e a professora Dr^a.Solange Cristina Carreiro pelas contribuições dadas a este trabalho.

À Diana, pela sua companhia agradável e por todos os momentos compartilhados ao longo deste projeto;

Aos amigos do laboratório (Jovenita, Carla, Francine, Thiago e Romildo) por toda a contribuição dada ao longo deste trabalho.

Aos docentes do programa de Mestrado em Agroenergia pelo conhecimento compartilhado.

A todos aqueles que acreditaram na minha vitória.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. Revisão de Literatura.....	4
3.1 Biodiesel.....	4
3.2 A importância dos óleos vegetais na produção de biodiesel.....	8
3.3 Pequi.....	10
3.4 Óleo do pequi.....	16
3.5 Extração de óleos.....	17
3.5.1 Extração mecânica.....	18
3.5.2 Extração supercrítica.....	20
3.5.3 Extração de óleos vegetais utilizando solventes orgânicos.....	21
4. Materiais e Métodos.....	27
4.1 Obtenção e armazenamento da matéria-prima.....	28
4.2 Preparo da farinha do caroço do pequi.....	28
4.3 Caracterização da matéria-prima.....	29
4.4 Extração do óleo	29
4.5 Caracterização do óleo.....	32
4.6 Fluxograma de extração de óleo desenvolvido no LAPSDEA.....	32
4.7 Transesterificação do óleo do caroço do pequi.....	33

4.8 Análise estatística.....	33
5. Resultados e Discussão.....	35
5.1.1 Determinação da umidade.....	35
5.1.2 Cinzas.....	35
5.1.3 Teor de lipídios.....	35
5.2 Extração do óleo da farinha do caroço do pequi com solventes orgânicos.....	36
5.2.1 Análises dos efeitos.....	36
5.2.2 Análise de variância – ANOVA.....	41
5.2.3 Análise da Superfície de Resposta	44
5.3 Análise físico-química do óleo.....	49
5.3.1 Índice de Acidez.....	49
5.3.2 Índice de Peróxido.....	49
5.3.3 Índice de Saponificação	50
5.4. Obtenção do biodiesel a partir do óleo do caroço do pequi.....	51
6. Conclusões.....	53
7. Referências Bibliográficas.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Produção mensal de Biodiesel no Brasil, em m ³	6
Tabela 3.2: Composição química , valor energético e vitaminas da amêndoa e da polpa de pequi.....	14
Tabela 3.3: Principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi.....	17
Tabela 3.4: Comparação entre as extrações realizadas com Hexano e Etanol.....	24
.	
Tabela 3.5: Polaridade (P') de alguns solventes.....	25
Tabela 4.1: Planejamento Experimental	31
Tabela 5.1: Matriz das variáveis independentes e da variável resposta para os ensaios realizados com todos os solvente.....	37
Tabela 5.2: Extração de Geöcze et. Al (2009).....	40
Tabela 5.3: Análises de variância para o hexano – Experimento inteiramente casualizado.....	42
Tabela 5.4: Análises de variância para o etanol – Experimento inteiramente casualizado.....	42
Tabela 5.5: Análises de variância para a mistura de hexano + etanol – Experimento inteiramente casualizado.....	42
Tabela 5.6: Médias de tratamentos – hexano, etanol e mistura binária.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Processo de transesterificação para a produção de Biodiesel no Brasil.....	8
Figura 3.2: Oleaginosas utilizadas na produção de Biodiesel.....	10
Figura 3.3: Fruto do pequi: Exocarpo e Mesocarpos.....	12
Figura 3.4: Caroço do pequi.....	13
Figura 3.5: Óleo do pequi.....	16
Figura 3.6: Extrator de Soxhlet.....	26
Figura 4.1: Interdisciplinary Research Project Management Model.....	27
Figura 4.2: Extrator de Soxhlet.....	30
Figura 4.3: Fluxograma de extração de Óleo Desenvolvido no LAPSDE....	32
Figura 5.1 : Diagrama de Pareto – Hexano.....	38
Figura 5.2: Diagrama de Pareto – Etanol.....	39
Figura 5.3: Diagrama de Pareto - Hexano + Etanol.....	39
Figura 5.4: Superfície de resposta para a extração de óleo com hexano em função da quantidade de solvente e do tempo de extração utilizados...	44
Figura 5.5: Superfície de resposta para a extração de óleo com etanol em função da quantidade de solvente e do tempo de extração utilizados.....	46
Figura 5.6: Superfície de resposta para a extração de óleo com a mistura hexano + etanol (1:1) em função da quantidade de solvente e do tempo de	

extração utilizados.....	47
Figura 5.7: Início da reação de transesterificação.....	51
Figura 5.8: 24horas depois do início do processo de transesterificação	52
Figura 5.9: Glicerina e Biodiesel	52

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 4.1: Determinação do teor de óleo extraído.....	30
Equação 5.1: Superfície de resposta para o solvente hexano.....	45
Equação 5.2: Superfície de resposta para o solvente etanol.....	47
Equação 5.3: Superfície de resposta para a mistura binária.....	48

RESUMO

Problemas ambientais causados pelo uso excessivo de energia proveniente do petróleo estão fazendo com que os países busquem a diversificação da matriz energética. Dentro deste contexto, é que a produção de biodiesel, a partir de óleos vegetais, vem se destacando no cenário energético. A extração da matéria-prima usada na produção desses biocombustível é uma fase de extrema importância, por isso, faz-se necessário determinar qual a melhor forma de sua realização, caracterizando os principais fatores químicos e físicos que interferem nesse processo. Visando otimizar o processo de extração do óleo do caroço do pequi, este trabalho baseou-se na realização de experimentos que buscaram identificar o teor aproximado de óleo no caroço do pequi e ainda qual o melhor solvente orgânico, entre hexano, etanol e a mistura desses solventes, para a extração do óleo do caroço do pequi para a produção de biodiesel. A partir dos dados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho, pode ser observado que o conteúdo de óleo do pequi apresenta um teor elevado de óleo, em média de 31%, quantidade superior a encontrada no grão da soja, que hoje é a matéria – prima base para a produção de biodiesel. Observou-se ainda que a mistura dos dois solventes orgânicos (hexano + etanol) na razão de 1:1 mostrou-se mais eficiente no processo extraído aproximadamente 34% do óleo presente no caroço do pequi.

Palavras chave: biodiesel, óleo vegetal, caroço do pequi, solvente orgânico.

ABSTRACT

The environmental problems caused by the excessive use of energy from petroleum are causing countries seek to diversify sources of energy. Within this context, is that the production of biodiesel from vegetable oils, has been increasing in energy scenario. The extraction of the raw material used in producing these biofuels is an extremely important step, so it is necessary to determine the best form of his achievement, featuring the main chemical and physical factors that affect this process. In order to optimize the extraction process of oil pits pequi, this work was based on the realization of experiments that attempted to identify the approximate oil content in the pits pequi and yet which is the best organic solvent, hexane between ethanol and the mixture of these solvents for oil extraction from the seed pequi for biodiesel production. Starting from the data obtained in the tests performed in this study, it can be observed that the pits pequi has a high content of oil, around 31%, much higher than found in soy beans, which today is raw - material basis for biodiesel production. It was also observed that mixtures of two organic solvents (hexane + ethanol) at a ratio of 1:1 was more efficient in the process of Extracting approximately 34% of the oil present in the pits pequi.

Keywords: biodiesel, vegetable oil, pits pequi, organic solvent.

1. INTRODUÇÃO

A energia consumida no mundo é proveniente principalmente de derivados do petróleo, que é uma fonte limitada e esgotável (LOFRANO, 2008). A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e a rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo tem levado à exploração e estudo de combustíveis alternativos e menos poluentes.

Quando se trata do contexto energético atual, a produção de energia limpa, em especial o biodiesel, destaca-se como uma das formas mais eficientes para diversificar a matriz energética, contribuindo para o desenvolvimento do tripé da sustentabilidade também chamado de *triple bottom line*, que consiste em uma produção economicamente viável, socialmente justa e ambientalmente correta. Isso tudo é observado na produção de biodiesel, pois ocasiona o desenvolvimento econômico devido ao aprimoramento e descentralização de investimentos, acarreta um crescimento no desenvolvimento social através da geração de emprego e renda no campo e ainda promove a conservação do meio ambiente, através da redução da emissão de gases do efeito estufa (LOFRANO, 2008).

As pesquisas relacionadas à extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel tiveram início em 1893 com o primeiro motor a diesel do mundo abastecido com óleo de amendoim. Posteriormente na década de 1920, o Brasil testou combustíveis oriundos de matérias-primas renováveis, com base nos óleos de palma, algodão e amendoim (GOES et al., 2010).

O Brasil apresenta a maior diversidade biológica do mundo (Floresta Amazônica, Mata Atlântica, Caatinga e Cerrado) com 50 a 60 mil espécies na sua flora. O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel têm grande potencial de geração de emprego, incentivando dessa forma, o desenvolvimento socioeconômico, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar. Também possui exuberante biodiversidade, o que permite várias opções associadas à agricultura para geração de energia, selecionando-se as espécies mais convenientes (TRZECIAK et al., 2008). Nas usinas em

funcionamento no Brasil destacam-se como matérias-primas utilizadas, o amendoim, gergelim, girassol, pinhão manso entre outras.

No Tocantins o pequi se destaca pelo elevado teor de óleo. Como deste fruto é aproveitado basicamente a polpa para a culinária, este trabalho teve como meta aproveitar o caroço de pequi diminuindo assim a quantidade de resíduo gerado. Devido o caroço do pequi apresentar uma quantidade muito grande de espinhos o que dificulta o seu manuseio, normalmente é descartado.

A extração do óleo é uma fase importante para a produção do biodiesel, por isso se faz necessário determinar qual a melhor forma, caracterizando os principais fatores químicos, como os solventes utilizados no decorrer do processo, e físicos, tempo e temperatura de extração, que interferem nesse processo. Assim o presente trabalho teve por objetivo encontrar a melhor condição do processo de extração de óleo do caroço de pequi, através do extrator de **Soxhlet**, utilizando os solventes hexano, etanol e a mistura binária desses solventes como as variáveis principais e o tempo de extração, que variou de 2 a 10 horas, como variável secundária. Para o estudo da otimização no processo de extração foi utilizada a Metodologia de Superfície de Resposta.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Otimização do processo de extração do óleo do caroço do pequi, utilizando os solventes hexano, etanol e a mistura binária desses solventes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar a interferência do tempo de extração do óleo no teor de óleo extraído;
- II. Avaliar, através da análise estatística e superfície de resposta, a interferência do solvente utilizado (hexano, etanol e a mistura desses solventes) e ainda a influência da razão entre solvente: amostra na quantidade de óleo extraído;
- III. Realizar a caracterização físico-química da farinha do caroço do pequi e do óleo obtido;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Biodiesel

A demanda por energia aumenta continuamente e, em virtude do mundo ainda ser dependente dos combustíveis fósseis, que são oriundos de matérias-primas não renováveis e de combustão altamente prejudicial ao meio ambiente, existe uma necessidade de se produzir combustíveis alternativos que venham atender a demanda energética mundial (BASHA et al., 2009).

Quando se trata do contexto energético atual, a produção de energia limpa, em especial a do biodiesel, destaca-se como uma das formas mais eficientes para diversificar a matriz energética, contribuindo para o desenvolvimento do tripé da sustentabilidade também chamado de **triple bottom line**, que consiste em uma produção economicamente viável, socialmente justa e ambientalmente correta. Esses fatores sustentáveis são observados na produção de biodiesel, pois favorecem o desenvolvimento econômico, devido ao aprimoramento e descentralização de investimentos, o que acarreta um crescimento no desenvolvimento social através da geração de emprego e renda no campo e, ainda, contribui para a conservação do meio ambiente, através da redução da emissão de gases do efeito estufa (LOFRANO, 2008). Ainda segundo Lofrano (2008), este combustível pode ser usado sem nenhuma modificação no motor e produz níveis mais baixos de gases poluentes quando comparado à queima de hidrocarbonetos, reduzindo em torno de 40%. Sendo assim, a inclusão dos biocombustíveis na matriz energética brasileira está relacionada a aspectos e vantagens ambientais, sociais e econômicas que esses combustíveis podem trazer (LIMA, 2005).

O biodiesel pode ser utilizado como uma mistura juntamente com o diesel proveniente do petróleo, ou ainda ser empregado na sua forma pura, apresentando características necessárias para viabilizar a substituição do diesel

mineral, tendo, também, a grande vantagem de apresentar uma quantidade muito baixa de compostos orgânicos nocivos ao ser humano (ZUNIGA et. al, 2011).

A produção do biodiesel vem ganhando destaque mundial. Em 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia, ao criar o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel – PROBIODIESEL, lançou o “Selo Combustível Social”, que consiste em medidas para que ocorra a inclusão e o fortalecimento da agricultura familiar na cadeia produtiva da agroenergia, especificamente, do biodiesel, pois só podem participar dos leilões de biodiesel as usinas que tiverem sua matéria-prima proveniente deste tipo de agricultura (SLUSZZ, 2006).

No Brasil, o biodiesel é regulamentado pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, na qual estão especificadas todas as regras para sua produção e comercialização. De acordo com esta lei, “o biodiesel é biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial, ou totalmente, combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

O Brasil, quando comparado a outros países, vem se destacando no uso e na produção de biodiesel, pois, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em março de 2012, o país produziu aproximadamente 193 mil m³, conforme se observa na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Produção mensal de Biodiesel no Brasil, em m³

Meses	ANO							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Janeiro	0	1.075	17.109	76.784	90.352	147.435	186.327	190.936
Fevereiro	0	1.043	16.933	77.085	80.224	178.049	176.783	212.489
Março	8	1.725	22.637	63.680	131.991	214.150	233.465	193.460
Abril	13	1.786	18.773	64.350	105.458	184.897	200.381	
Maiο	26	2.578	26.005	75.999	103.663	202.729	220.484	
Junho	23	6.490	27.158	102.767	141.139	204.940	231.573	
Julho	7	3.331	26.718	107.786	154.557	207.434	249.897	
Agosto	57	5.102	43.959	109.534	167.086	231.160	247.934	
Setembro	2	6.735	46.013	132.258	160.538	219.988	233.971	
Outubro	34	8.581	53.609	126.817	156.811	199.895	237.885	
Novembro	281	16.025	56.401	118.014	166.192	207.868	237.189	
Dezembro	285	14.531	49.016	112.053	150.042	187.856	216.870	
Total (ano)	736	69.002	404.329	1.167.120	1608.053	2.186.399	2.672.760	596.886

Fonte: ANP (2012)

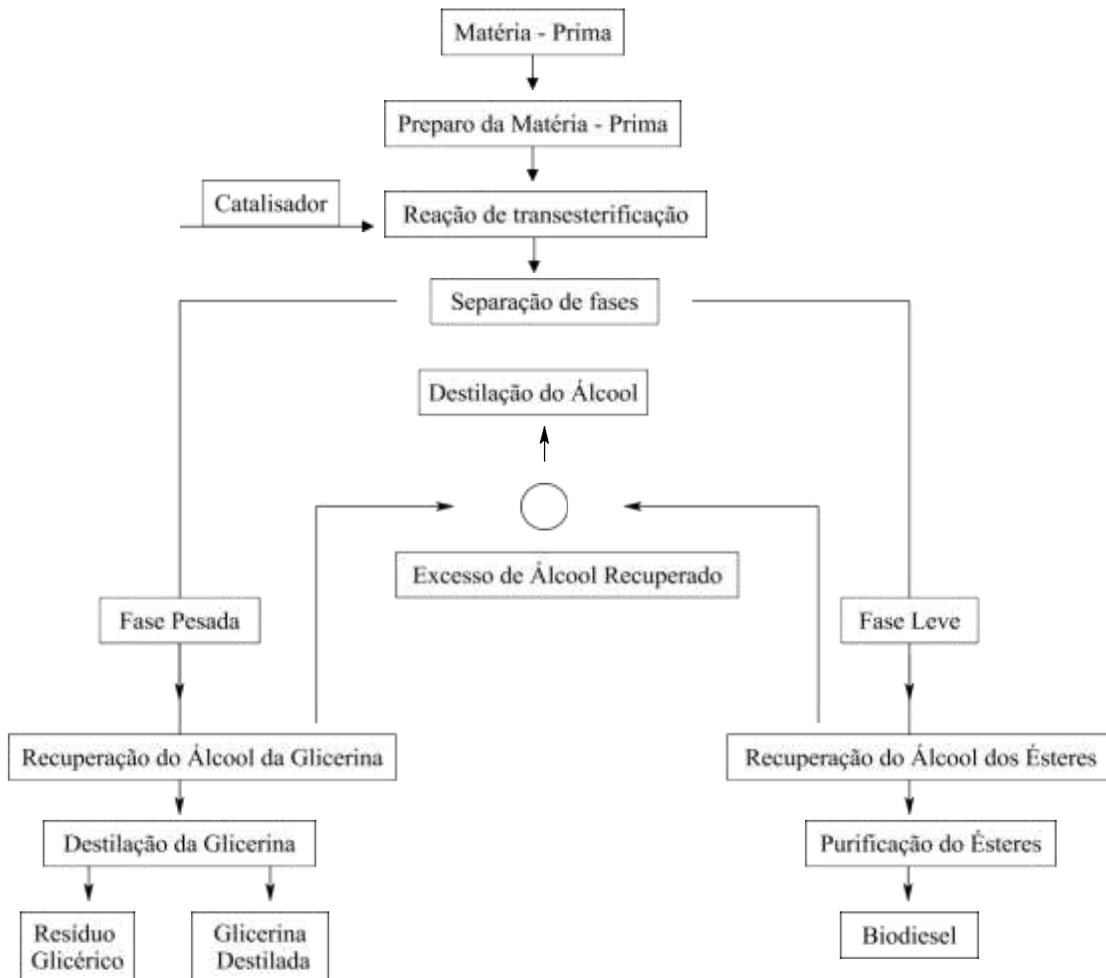
Quando o combustível provém da mistura do diesel mineral com o biodiesel, recebe o nome da percentagem de participação do biodiesel, sendo B2 quando possui 2% de biodiesel, B20 quando possui 20%, até chegar ao B100, que é o biodiesel puro (SILVA & FREITAS, 2008).

Ainda segundo Silva & Freitas (2008), o custo da produção do biodiesel é muito variável, dependendo da matéria-prima escolhida, do processo utilizado e do local da produção.

O biodiesel poder ser obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento, a esterificação e a transesterificação. O craqueamento também conhecido como pirólise, segundo Silvério et al. (2008) pirólise é uma palavra de origem grega que consiste na “degradação pelo calor”, ou seja, usa-se a energia térmica para degradar algum material. Quanto à esterificação Serra et al. (2009) a descreve como uma reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. Mas o governo brasileiro incentiva a obtenção de biodiesel a partir da transesterificação, que consiste na reação química de triglicerídeos com alcoóis (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo etanol ou metanol. Nessa reação obtém-se a glicerina como subproduto, que por sua vez pode ser purificada antes da venda para se aumentar a eficiência econômica do processo (BRASIL, 2005). Sendo assim a diferença entre a esterificação e a transesterificação é que a primeira ocorre entre o óleo e o álcool originando éster e água, já no segundo processo citado ocorre a reação dos triglicerídeos com o álcool, formando o biodiesel e a glicerina.

No Brasil, a produção de biodiesel normalmente utiliza o etanol no processo de transesterificação, devido ser produzido em abundância e com baixo custo (BRASIL, 2005). A figura 3.1 mostra os etapas do processo de transesterificação usado para a produção do Biodiesel no Brasil.

Figura 3.1: Processo de transesterificação para a produção de Biodiesel no Brasil



Fonte: Brasil (2005)

3.2 A importância dos óleos vegetais na produção de biodiesel

Atualmente, sabe-se que o mundo é assolado por inúmeros problemas, principalmente de natureza ambiental, tal como aquecimento global e de natureza social, como, por exemplo, o desemprego e o êxodo rural.

É dentro desse contexto que o mercado da produção de biocombustível proveniente de óleos vegetais vem se destacando no cenário energético.

As pesquisas relacionadas à extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel tiveram seu marco inicial, em 1893, com o primeiro motor a diesel do mundo abastecido com óleo de amendoim. Posteriormente, na década de 1920, o Brasil testou combustíveis oriundos de matérias-primas renováveis, com base nos óleos de palma, algodão e amendoim (GOES et al., 2010).

O Brasil apresenta a maior diversidade biológica do mundo (Floresta Amazônica, Mata Atlântica, Caatinga e Cerrado) com 50 a 60 mil espécies na sua flora.

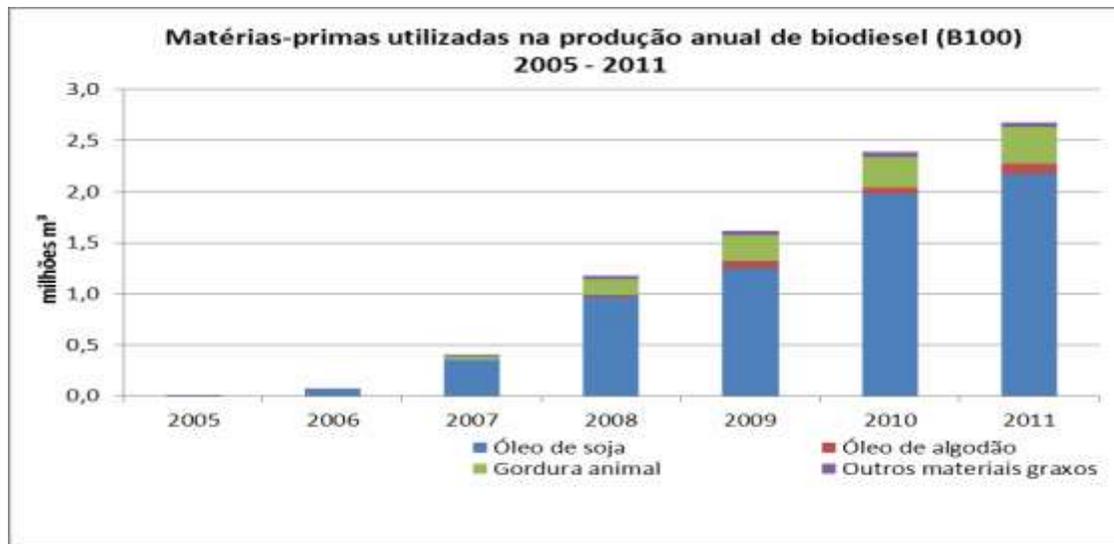
O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel, além de mitigar os impactos ambientais decorrentes do reduzido nível de gases poluentes na combustão, têm grande potencial de geração de emprego, incentivando dessa forma, o desenvolvimento socioeconômico, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar. Possui exuberante biodiversidade, o que permite várias opções associadas à agricultura para geração de energia, selecionando-se as espécies mais convenientes (TRZECIAK et al., 2008).

De acordo com a literatura, as culturas mais propícias, por apresentarem um bom rendimento e por terem suas cadeias produtivas já estabelecidas, para a produção de biocombustível são a soja, a mamona, o dendê e o girassol. Mas, há outras culturas que podem ser empregadas, tais como a do amendoim, da canola, do coco, do babaçu e do algodão, que atualmente são largamente cultivados com outras finalidades, como, por exemplo, na indústria alimentícia. Ainda, além dessas culturas mais conhecidas, há o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti e a macaúba, com grande potencial para a produção de biodiesel (SLUSZZ, 2006).

Para a produção de biodiesel são considerados, além da produtividade de óleo da espécie, fatores como viabilidade econômica, adaptação de cada espécie as regiões brasileiras e os aspectos industriais.

Na figura 3.2, podem ser observadas as principais oleaginosas utilizadas no Brasil para a produção de Biodiesel.

Figura 3.2: Oleaginosas utilizadas na produção de Biodiesel



Fonte: ANP (2012).

3.3 Pequi

No Brasil, há dois gêneros e 13 espécies, sendo 10 espécies do gênero *Caryocar* e três espécies do gênero *Anthodiscus* (SOUZA, 2005). O pequi (*Caryocar brasiliense*), mais comumente chamado de piqui, tem seu nome originado da palavra tupi “pyqui”, em que “py” corresponde a casca e “qui” a espinho (SANTOS et al., 2004), devido ao caroço do fruto ser revestido por finos espinhos. Encontrado em todo o cerrado brasileiro, que inclui os Estados do Pará, Tocantins, Mato Grosso, Goiás, Distrito Federal, São Paulo, Minas Gerais e Paraná, como também nos Estados nordestinos, Piauí, Ceará e Maranhão, a safra do pequi ocorre, principalmente, entre os meses de novembro a março, podendo ser encontrados frutos fora dessas épocas (RIBEIRO, 2000).

O pequizeiro é uma planta arbórea, apresenta em média 6-8 m de altura, podendo superar 10 m, com um diâmetro de copa médio de 6-8 m (ALMEIDA &

SILVA, 1994), apresenta tronco tortuoso de casca espessa e rugosa, cinza escura, fendida; ramos grossos, os superiores angulosos, densamente pilosos, às vezes ferrugíneos (FERRI, 1969). As folhas pilosas são formadas por três folíolos com as bordas recortadas. As flores são grandes e amarelas, com múltiplos estames, quatro estiletos, surgindo durante os meses de setembro a dezembro (RAMOS, 2011).

A casca do pequizeiro fornece tinta amarelo acastanhada, bastante empregada por tecelões, a casca também pode ser utilizada em curtume. A sua madeira é muito usada, por ser bastante resistente, de alta qualidade e boa durabilidade, sendo utilizada como estacas e lenha. Também é própria para xilografia (impressão com uso de carimbos de madeira), construção civil e naval, dormentes, fabricação de móveis e fonte de carvão para siderúrgicas, devido aos elevados teor de carbono e poder calorífico (ALMEIDA & SILVA, 1994).

Em Minas Gerais, as folhas do pequizeiro são usadas na alimentação do gado bovino, caprino, ovino e, em algumas regiões, das galinhas (ALMEIDA & SILVA, 1994).

O fruto do pequizeiro, característico do Cerrado, é considerado uma espécie de interesse econômico devido apresentar uso alimentício com grande potencial de expansão na culinária brasileira. Apreciado por suas agradáveis peculiaridades de cor, aroma e sabor, o pequi apresenta vários nutrientes, com destaque para os teores de lipídios (27,17%), proteínas (4,04%) e β -caroteno (11,4%) (OLIVEIRA et al. 2006).

Embora haja pouca especialização nas atividades relacionadas com a comercialização do pequi, sabe-se que esse fruto é negociado em vários mercados do país, principalmente os situados nas Regiões Norte e Centro-Oeste.

Para Oliveira (2006), a principal dificuldade na comercialização e consumo constante de pequi é o seu elevado período de entressafra.

Os frutos, além de serem utilizados na alimentação humana, são empregados na indústria caseira, para extração de óleos e produção de licores. O

caroço com a polpa (mesocarpo) pode ser cozido com arroz, feijão, galinha; batido com leite; usado para o preparo de licor e para extração de manteiga (ALMEIDA et al., 1998).

O óleo desses frutos apresenta características medicinais, assim, é usado no tratamento de bronquites, gripes e resfriados, além do controle de tumores (ALMEIDA et al., 1998).

Os frutos produzidos por essa espécie são drupas que possuem de 1 a 4 sementes, envolvidas por um endocarpo lenhoso com espinhos do lado de fora e pelo mesocarpo interno que é uma polpa amarela de forte cheiro e sabor (SANTOS et al, 2004). Esse conjunto é denominado de putâmem. O pequi é formado pelo exocarpo, com coloração esverdeada ou marrom-esverdeada, mesocarpo externo e mesocarpo interno, que constitui a porção comestível do fruto, possuindo coloração amarelada, podendo ser facilmente retirado de mesocarpo interno quando está maduro. O endocarpo, que é a parte espinhosa, protege a amêndoa, que é revestida por um tegumento fino e marrom, sendo também uma porção comestível (MELO JÚNIOR et al., 2004). Como pode ser visualizado na figura 3.3.

Por se tratar de um fruto de fácil produção e com características desejáveis em relação ao sabor e ao valor nutritivo, o pequi pode representar uma fonte potencial na alimentação e sobrevivência de uma parcela da população brasileira (RIBEIRO, 2000).

Figura 3.3: Fruto do pequi: Exocarpo e Mesocarpos



Fonte: A Autora

A polpa do pequi é rica em lipídios (33,4%), apresentando elevado teor de fibra alimentar (10,02%) e um teor de 3% de proteínas, fornecendo cerca de 358Kcal/100g de material, as quais correspondem a 18% das necessidades calóricas de um adulto com uma dieta de 2.000Kcal e 40% das necessidades de fibra alimentar (MICHELS et al., 2007)

Em seu interior, o pequi possui uma amêndoa comestível pouco explorada, devido a sua difícil extração, em virtude da grande quantidade de espinhos presentes no seu endocarpo.

A polpa e a amêndoa são ricas em riboflavina, tiamina, provitamina A e em óleos que lhe conferem grande valor nutritivo. Já a amêndoa é utilizada na fabricação de paçoca (POZO, 1997).

A figura 3.4 traz o putâmem do pequi despulpado e desidratado.

Figura 3.4: Caroço do pequi



Fonte: A Autora

Almeida et al., (1998) mostram que o óleo na polpa do fruto de pequi é rico em vitamina A e proteínas. Ainda, segundo os mesmo autores, o teor de fibras na polpa é de 17,10%.

Na Tabela 3.2 é mostrada a composição química da polpa e da amêndoa do pequi (FRANCO, 1992; ALMEIDA et al., 1998), na qual se pode observar que tanto a polpa quanto a amêndoa apresentam quantidades significativas de vitaminas A (retinol), do complexo B (tiamina, riboflavina e niacina) e C (ácido ascórbico).

Tabela 3.2: Composição química, valor energético e vitaminas da amêndoa e da polpa de pequi.

Composição	Amêndoa	Polpa
Calorias (kcal/100 g)	99,30	121,12
Glicídeos (%)	21,60	6,76
Proteínas (%)	1,20	1,02
Lípidios (%)	0,9	10
Fibra (%)	-	17
Vitamina A (mcg/100 g)	650	20.000
Vitamina B1 (mcg/100 g)	10	30
Vitamina B2 (mcg/100 g)	360	463
Vitamina C (mcg/100 g)	6,10	12
Niacina (mcg/100 g)	0,35	0,39

Fonte: Franco, 1992; Almeida et al., 1998

A Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da Unicamp (TACO, 2011) considera um teor de fibra alimentar mais alto, em cerca de 19,0%, comparado com o teor de fibra das frutas do cerrado. Verifica-se que amêndoa de baru, polpas de jatobá e de pequi apresentaram valores mais elevados que os sete materiais mais cultivados e utilizados na dieta da população do cerrado (gergelim, goiaba, feijão-fradinho, soja, castanha-do-pará, jaca e amendoim).

Quanto aos minerais, a polpa do pequi apresenta em média 0,021% de sódio (Na); 0,016% de ferro (Fe); 0,006% de manganês (Mn); 0,0624% de zinco (Zn); 0,004% de cobre (Cu); e valores inferiores a 0,001% de magnésio (Mg), fósforo (P) e potássio (K). Já na amêndoa, encontra-se em média 0,003% de sódio (Na), 0,027%; de ferro (Fe); 0,0144% 0,006% de manganês (Mn); 0,054% de zinco (Zn) e 0,016% de cobre (Cu). As quantidades de magnésio, fósforo e

potássio na amêndoa, não foram relatados neste estudo, mostrando, portanto, que o consumo associado de polpa e amêndoa constitui enriquecimento importante da dieta regional em manganês e fósforo (ALMEIDA et al., 1998).

Ainda segundo Almeida et al., (1998), os valores obtidos para os teores de carboidratos totais para a polpa do pequi foi de 19,66% , enquanto Lima et al. (2007) obtiveram um valor inferior 11,45%. Na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos da Unicamp (TACO, 2011), o teor de carboidratos considerado é de 13%.

Franco (1992) apresenta uma classificação de frutas e hortaliças, sob o ponto de vista dietético, considerando principalmente o seu teor em carboidratos e em calorias . Nessa classificação, a polpa do pequi inclui-se no grupo C, pois apresenta um teor de carboidratos maior que 10%, sendo classificado no mesmo grupo de vegetais como mandioca, batata inglesa, batata doce, cará e inhame.

A polpa do pequi possui, ainda, uma elevada porcentagem de pectina. A pectina é de grande importância na tecnologia e no processamento de alimentos, pois é atribuído a este polissacarídeo a função de conferir firmeza, retenção de sabor e aroma, bem como ao seu papel como hidrocolóide na dispersão e estabilização de diversas emulsões (ALMEIDA et al., 1998).

Quando Almeida et al. (1998) analisaram os valores de pectina encontrados nas frutas normalmente utilizadas na dieta dos brasileiros e os compararam com o valor presente no pequi, verificaram que ele possui um teor de pectina representativo que é um dado muito importante para a indústria de alimentos. A pectina apresenta valor nutritivo, aumenta a produção da saliva e tem capacidade de aumentar o tempo necessário para o esvaziamento gástrico, devido a seu caráter hidrofílico, levando a um aumento da saciedade e conseqüentemente a uma menor ingestão alimentar (COPPINI et al, 2005).

Segundo Lima (2007), tanto na polpa como na amêndoa do pequi, pode ser observado o predomínio dos ácidos graxos insaturados com 61,35% e 52,17%, respectivamente. O ácido oléico está presente em maior concentração na polpa,

com 55,87%, sendo seguido pelo ácido palmítico (35,17%). Na amêndoa predominam os ácidos palmítico e oléico em quantidades praticamente iguais, 43,76% e 43,59%, respectivamente. Portanto, devido o alto teor de ácidos graxos, o fruto é uma matéria prima desejada para a produção de biodiesel.

3.4 Óleo de pequi

Quando se refere à composição química, os óleos e gorduras animais e vegetais consistem em moléculas de triacilglicerídeos, as quais são constituídas de três ácidos graxos de cadeia longa, ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos podem variar na extensão da cadeia carbônica, quanto à quantidade, posição das insaturações ou duplas ligações (MORRISON, 2005).

A quantidade de óleo encontrada no pequi é muito variável, dependendo da espécie, de fatores climáticos, da época da colheita, entre outros elementos. O óleo extraído deste fruto do cerrado apresenta várias aplicações, destacando-se a indústria de alimentos, conferindo um aroma e uma coloração amarela característica, aplicações medicinais e ainda na indústria de cosméticos (AQUINO, 2007).

A figura 3.5 consiste em uma pequena quantidade de óleo extraído nesta pesquisa.

Figura 3.5: Óleo do pequi



Fonte: A autora.

O óleo do caroço do pequi é riquíssimo em ácidos graxos saturados decorrente de uma adaptação evolutiva que a planta sofreu para ter uma maior reserva de energia, aproveitando as elevadas temperaturas das regiões nas quais é comumente cultivada (ANTUNES et al., 2006). Essa característica de saturação confere ao óleo do pequi uma maior estabilidade térmica, pois quanto maior o número de insaturações menor é a sua estabilidade (GARCIA et al., 2007).

Entre os principais triglicerídeos presentes no óleo do pequi, aparecem em maior porcentagem o trioleoil glicerol e o palmitoil dioleoil glicerol (AQUINO, 2007).

O óleo do pequi, por ser formado por ácidos graxo saturados , mostra-se uma boa alternativa para a produção de biodiesel em regiões quentes, e o óleo extraído apresenta características físico-químicas semelhantes à de outros óleos já usados na produção de biocombustíves (MESQUISTA, 2009).

Na tabela 3.3 mostra os principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi.

Tabela 3.3: Principais ácidos graxos presentes no óleo de pequi

Ácidos Graxos	(Composição%)
Mirístico	0,08
Palmítico	40,48
Palmitoléico	1,07
Esteárico	2,58
Oléico	54,09
Linoléico	1,1
α – Linolênico	0,21
Aquídico	0,20
Gadoléico	0,16

Fonte: (AQUINO, 2007)

3.5 Extração de óleo

A produção de biodiesel tem como matéria-prima base os óleos vegetais. Portanto, a extração do óleo é uma fase importante para a produção desse biocombustível, por isso se faz necessário o processo de extração adequado, caracterizando os principais fatores químicos e físicos que interferem nesse processo.

Neste contexto, a extração do óleo pode ocorrer de forma mecânica, usando fluídos supercríticos, e, ainda, a extração por solventes (PEREIRA, 2009), sendo esta última a base de pesquisa deste trabalho.

3.5.1 Extração mecânica

O método mais antigo utilizado para a extração do óleo dos vegetais é a forma mecânica, a qual se baseia na aplicação de uma força sobre uma determinada área da amostra que está sendo utilizada (CORREIA, 2009).

A extração mecânica é um processo usado com a finalidade de separar líquidos de sólidos pela aplicação de forças de compressão, geralmente usada nas indústrias de alimentos e bebidas. Para que esse processo ocorra com maior eficiência é necessário que a matéria-prima seja preparada, ocorrendo o despulpamento, a redução de tamanho e o aquecimento antes do processo (BRENNAN *et al.*, 1990 citado por GUEDES, 2006).

A extração mecânica é baseada em princípios físicos, ou seja, não ocorrem nesse processo a formação de outros produtos, é apenas um processo de separação. Devido à pressão exercida sobre a amostra, o volume da matéria prima é significativamente reduzido, fazendo com que o óleo seja forçado a sair. Após a extração do óleo, traços de água são evaporados, a viscosidade do óleo decresce continuamente e os sólidos, pigmentos e compostos coloidais, são inseridos gradualmente (LI, 2002).

A extração mecânica não é tão eficiente, pois, mesmo que a prensagem seja realizada em dois estágios, a torta gerada ainda fica com um teor de óleo

elevado (15%) quantidade esta que pode ser reduzida a 1% quando o processo de extração de óleo utilizado é à base de solvente. Na extração por solvente com pré-prensagem, a prensa é operada para gerar uma torta com 15-18% de óleo, e o restante, extraído por solvente. As partículas têm seu tamanho novamente reduzido antes de serem levadas ao extrator por solvente (TANDY, 1991 citado por GUEDES, 2006). Ainda segundo Guedes (2006), adicionalmente, uma série de reações químicas ocorrem neste processo de extração: a estrutura coloidal é parcialmente danificada, proteínas são desnaturadas e podem reagir com outros componentes. Ao mesmo tempo, compostos instáveis da composição das proteínas e ácidos livres podem ser decompostos, e ocasionarem a contaminação do óleo.

Para a realização deste tipo de extração se faz uso de alguns equipamentos, destacando-se:

- Prensas Hidráulicas

Consistem em equipamentos constituídos por um pistão, acionado hidráulicamente, que tem a função de comprimir o material contido em um cesto provido para orifícios de saída para o líquido prensado, com ciclos de tempo e pressões definidas (RITTNER, 1995). Essa prensas podem ser manuais ou motorizadas, apresentam ainda variações no diâmetro e comprimento dos cestos enquanto a otimização dos ciclos de operação.

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

- Prensas contínuas ou *Expeller*

Os mecanismos das prensas contínuas ao longo do processo de extração de óleos é similar, independente da capacidade: a semente oleaginosa é colocada sobre um eixo helicoidal com passo e diâmetro variável, em seguida a amostra é

transportada para dentro de um compartimento denominado cesto de compressão. Neste cesto a semente é comprimida obrigando o óleo a fluir (devido à pressão / temperatura que atinge) por meio de aberturas existentes no cesto. As paredes do cilindro contêm pequenas perfurações ou fendas cobertas por telas ajustáveis, através das quais o óleo é drenado da torta (PIGHINELLI et al., 2008).

Este tipo de equipamento apresenta um elevado consumo de energia além de transformar parte da energia utilizada na fricção em energia térmica o que pode aumentar consideravelmente a temperatura do produto. O risco de degradação térmica em materiais termossensíveis pode ser reduzido por parafusos resfriados por água. A intensidade da compressão pode ser regulada ajustando-se a porta de descarga e variando a velocidade de rotação do parafuso. (GUEDES, 2006).

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

3.5.2 Extração supercrítica

Devido a utilização de óleos vegetais para a produção de energia, estão em fase de ascensão as pesquisas na área de produção de biodiesel. Busca-se constantemente encontrar uma condição ótima para a extração de óleos, que combine o fator tempo com o fator custo.

Nesse contexto, os fluídos supercríticos estão ganhando espaço como solventes para a extração de óleos, pois, verificou-se que os fluidos nessas condições têm suas propriedades como densidade, difusividade e viscosidade com características de gases e líquidos simultaneamente. São essas características que conferem ao fluido maior capacidade para atuar como solvente. O fluído supercrítico ainda apresenta uma alta seletividade através da

variação na temperatura e na pressão de operação, portanto, pode-se determinar as condições ótimas para extrair substâncias específicas (PENEDO et al., 1997).

Fluído supercrítico consiste em qualquer substância que se encontra acima das suas temperaturas e pressões críticas. Considera-se temperatura crítica a temperatura máxima na qual o vapor sofre liquefação pelo aumento da pressão. Pressão crítica é a maior pressão na qual o líquido sofre vaporização com o aumento da temperatura (FILIPPIS, 2001).

A extração por fluídos supercríticos (EFS) é um método de separação que, até certo ponto, une os princípios da destilação e extração por solvente, utilizando as propriedades especiais de fluidos nas condições supercríticas (WENNERSTEN, 1992 citado por GUEDES, 2006).

A densidade do fluído supercrítico, que determina seu poder de solvatação, diferentemente dos líquidos, pode ser ajustada por uma pequena variação de pressão ou temperatura. Na vizinhança do ponto crítico, uma pequena elevação de pressão aumenta sensivelmente a densidade do fluido, e esse efeito diminui com o aumento da distância dos valores críticos, por isso, o poder de solvatação de um fluído supercrítico pode ser controlado mais facilmente do que o de um solvente líquido.

Outra vantagem da aplicação de fluidos supercríticos é a elevada taxa de transferência de massa dos solutos no fluido, causada pela maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial em relação ao solvente líquido, o que faz dos fluidos supercríticos um meio de processamento adequado para técnicas de extração e separação (GUEDES, 2006).

O uso do dióxido de carbono como substituto para solventes orgânicos também está relacionado a pouca retenção de fosfatídeos no óleo obtido (seja vegetal ou de pescado), conferindo maior estabilidade ao produto, Boss (2000) chama a atenção para o fato de que o dióxido de carbono atende as recomendações em relação à segurança no ambiente de trabalho, à qualidade dos produtos, à minimização ao impacto ambiental e aos custos operacionais. A

referida autora, relata, ainda, que a extração por fluidos supercríticos é a melhor opção para se obter óleos vegetais e produtos de alto valor agregado devido à flexibilidade operacional das plantas utilizadas neste tipo de processo.

A EFS consiste em duas etapas: a extração do soluto e a separação do soluto do solvente. Na extração, o fluido supercrítico se distribui em um leito fixo de partículas sólidas e dissolve os componentes a extrair. O solvente carregado de soluto é removido do extrator e é levado ao separador. A concentração dos compostos extraídos aumenta na direção do fluxo no fluido supercrítico e no material sólido. A forma da curva de concentração depende dos parâmetros da cinética de extração do sólido e do poder de solvatação do solvente, que por sua vez depende das condições de operação. Tanto para o sólido quanto para o solvente, a extração é um processo não-estacionário (GUEDES, 2006).

3.5.3 Extração de óleos vegetais utilizando solventes orgânicos

A extração por solvente consiste em uma operação unitária simples, através da qual se busca obter, preferencialmente, um soluto, como o óleo, através do contato com um solvente. Este processo envolve uma dissolução seletiva, com ou sem difusão, ou solubilização (O'BRIEN 2004 citado por PINTO, 2010).

Este processo de extração é realizado a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente que está sendo utilizado, visando assim diminuir a viscosidade e aumentar a interação do solvente com a amostra o que torna o processo mais eficiente (GANDHI et al., 2003)

. As características do solvente usado no processo de extração do óleo dependem das características do soluto que será extraído, pois o referido solvente deve ter polaridade semelhante ao composto que será obtido. A escolha do solvente a ser utilizado merece atenção. O solvente ideal para uma extração sólido-líquido é muito difícil, mas observadas algumas características o processo se torna mais viável.

As principais características a serem observadas, de acordo Treybal (1981), na hora de escolher o solvente orgânico a ser utilizado na extração de óleos vegetais são :

- Seletividade – Habilidade que o solvente apresenta de extrair o soluto da amostra estudada;
- Viscosidade – Alta viscosidade do solvente diminui a taxa de transferência em massa o que aumenta o tempo de extração;
- Densidade - A densidade do solvente deve ser diferente do soluto para facilitar a separação das duas;
- Volatilidade – Solventes mais voláteis são mais fáceis de serem recuperados, assim diminuem o custo do processo;
- Pontos de Ebulição – A temperatura do processo deve ser inferior ao ponto de ebulição do solvente para evitar perdas do mesmo;
- Custo – Deve ser utilizado um solvente que combine um preço acessível e um bom rendimento ao logo do processo.

O material a ser submetido à extração é previamente triturado e laminado a fim de facilitar a penetração do solvente, uma vez que, deste modo, além de estar contido no interior das células (sendo removido por difusão), também estará em forma de uma camada em volta das partículas do material, sendo removido por simples dissolução (MORETTO & FETT, 1998).

Os componentes presentes em uma matriz sólida são extraídos dissolvendo-os em um solvente líquido. Este processo é conhecido como lixiviação ou extração sólido-líquido. A solução obtida, denominada de miscela (óleo + solvente), é retirada do extrator e encaminhada para um evaporador onde ocorrerá a remoção do solvente. Quando ocorrer a remoção total do solvente é obtido um extrato concentrado (DANISCO, 2001).

Processos utilizando solventes líquidos deixam menos de 1% de óleo residual, que é um índice pelo menos cinco vezes menor do que com o uso da

prensa, no entanto, a separação do solvente é difícil, reduzindo a qualidade do óleo para fins alimentícios.

Atualmente, o método mais utilizado é a extração por hexano comercial, uma fração de hidrocarbonetos contendo entre 45 e 90% de *n*-hexano, além de outros constituintes como o 2- e 3-metil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano (BOSS, 2000).

O solvente normalmente utilizado para a extração de óleo é o hexano, devido a sua elevada apolaridade o que facilita a sua interação com o óleo e torna o processo de extração mais rápido, cita-se, ainda entre outros, o processo de extração com etanol, acetona, metanol, éter de petróleo e o isopropanol (AQUINO, 2007).

O hexano é usado na maioria dos processos de extração de óleo por solvente, por ser o mais seletivo, possuir estreita faixa de ebulição e imiscibilidade em água, evitando assim a formação de misturas azeotrópicas, ou seja, não forma uma solução com ponto de ebulição constante (MORETTO & FETT, 1998). Não apresentam a facilidade de interagir com outras substâncias presentes no soluto. Porém, o hexano apresenta riscos operacionais à saúde humana e ao meio ambiente, associados à origem não-renovável (PEREIRA, 2009).

Outro solvente que vem ganhando espaço é o etanol, que é produzido a partir de fontes renováveis e, quando comparado ao alceno anteriormente citado, apresenta propriedades químicas vantajosas como maiores temperaturas de inflamação, de auto-ignição e toxicidade mais baixa, que lhe conferem menores riscos operacionais do que o hexano e do éter de petróleo (PEREIRA, 2009).

Na tabela 3.4 é mostrada uma comparação entre as vantagens e desvantagens no uso de hexano e etanol para a extração de óleo vegetal.

Tabela 3.4: Comparação entre as extrações realizadas com Hexano e Etanol

Hexano (C₆H₁₄)		Etanol (C₂H₆O)	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Baixo Ponto de Ebulição (68 a 70 °C)	Derivado do Petróleo	Proveniente de fonte renovável, não tóxica e biodegradável	Maior ponto de ebulição (78°)
Seletivo aos compostos apolares	Inflamável, tóxico e explosivo	Baixa polaridade	Inflamável
Baixo calor latente de ebulição	Seu vapor é mais denso que o ar	Extração do óleo com etanol já faz um pré-refino	Miscível com água
Imiscível com a água	Sua recuperação é feita por destilação	A sua recuperação ocorre sem gasto de energia	

Fonte: Solomons e Fryhle (2000).

Dependo da composição química do óleo a ser extraído, o solvente utilizado na extração poderá variar, pois partindo de conceitos químicos citados por Pereira (2009), os componentes que apresentam maior afinidade entre si são aqueles que apresentam maior semelhança, portanto, se os ácidos graxos predominante no extrato oleaginoso a ser extraído for de baixa polaridade, deverá ser usado um solvente apolar, caso predomine ácidos graxos de maior polaridade o solvente também deverá ter a sua polaridade aumentada. Para se modificar a polaridade

dos solventes, ainda existe a possibilidade de misturas substâncias orgânicas diferentes ocasionando uma mistura de características polares intermediárias. Esta variação de polaridade de cada composto orgânico é mostrada na tabela 3.5 .

Tabela 3.5: Polaridade (P') de alguns solventes.

Solvente	P'
Hexano (C₆H₁₄)	0,1
Etanol (C₂H₆O)	4,3
Éter- etílico(C₄H₁₀O)	2,8
Clorofórmio(CHCl₃)	4,1
Metanol (CH₄O)	5,1
Água (H₂O)	10,2

Fonte: Adaptada de Skoog et.al. (2002)

Dentre os diversos métodos para extração de óleo vegetal por solvente, normalmente é utilizado à metodologia de *Soxhlet* com emprego de hexano, em escala laboratorial e industrial (AQUINO, 2007)

As principais vantagens que o método de *Soxhlet* apresenta são: a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, visto que o calor aplicado para o processo de evaporação é constante; é uma metodologia muito simples que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma quantidade maior de óleo em relação a outros métodos, sem a necessidade de filtração da miscela após o término da extração, pois a amostra permanece envolta no cartucho durante todo o procedimento (LUQUER DE CASTRO e GARCIA, 1998 citado por PINTO 2010).

A escolha do processo que será utilizado para a extração de um óleo vegetal, depende muito das características do soluto a ser extraído, pois cada óleo tem as suas características, sendo que as operações envolvidas neste processo também devem ser adequadas para cada matéria-prima.

A extração por solventes e por fluídos supercríticos são mais eficientes, pois deixam uma quantidade muito pequena de óleo na torta, pois existe uma interação entre solvente e soluto a ser extraído, mas para que ela seja realizada se faz necessário o uso de equipamentos específicos. As duas formas de extração anteriormente citadas tornam mais eficientes pelo fato de ser possível realizar adequações do solvente ao ácido graxo que se deseja extrair, pois é possível alterar a temperatura do processo, a quantidade de solvente extraído a densidade do fluído e ainda a descuidosidade do mesmo. Quanto mais próximas forma as características do solvente ou do fluído supercrítico ao extrato oleaginoso o processo de extração tenderá a ser mais eficiente.

O problema com a extração com solventes orgânicos, é o fato de ser praticamente impossível remover todo o solvente residual sem um grande dispêndio de energia e custos. Além disso, o solvente pode ocasionar alterações químicas nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores. Portanto, na maioria das situações, tanto para fins sensoriais quanto para fins farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável num produto farmacêutico, no aromático e nas fragrâncias, devido sua toxicidade, sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e no aroma do extrato obtido.

A extração por fluído supercrítico tem a sua utilização reduzida devido ao seu alto custo. Já a extração mecânica é mais simples, apesar de deixar muito óleo na torta, o que ocasiona um desperdício.

Para a escala industrial é mais viável a extração por solvente já que é mais barata e tão eficiente quanto a supercrítica. Salienta-se com a importância do cuidado que deve ser tomado na hora da escolha do solvente pois o mesmo deve ser o menos tóxico possível. Já a extração artesanal pode fazer uso da forma mecânica.

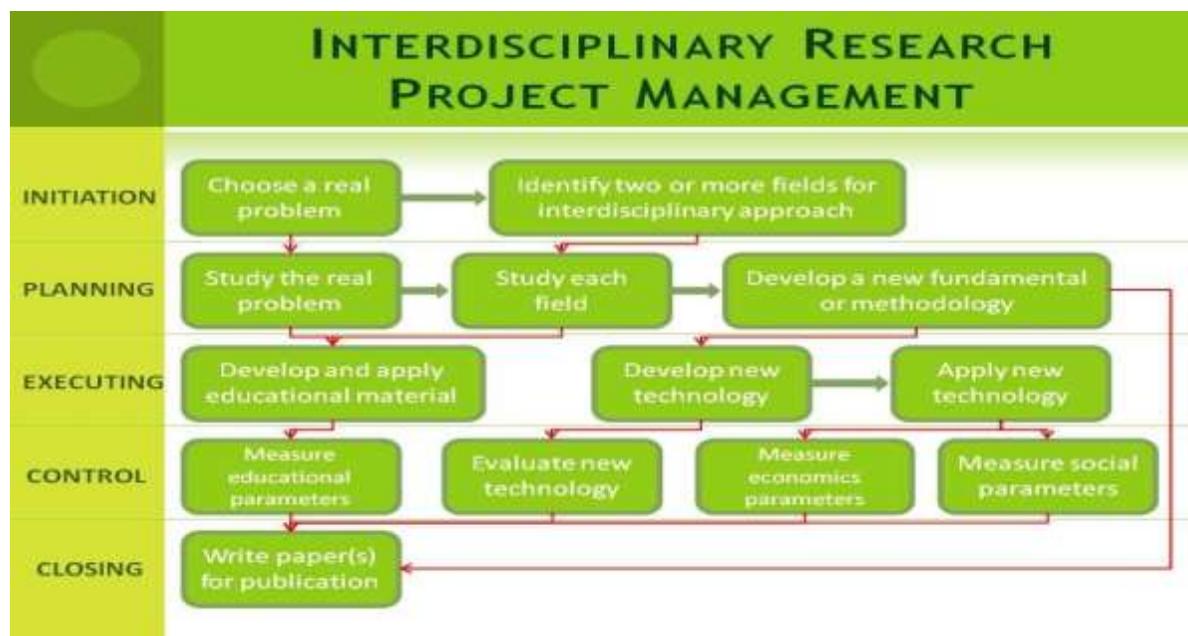
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos executados neste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Separação de Biomoléculas e Desidratação de Alimentos (LAPSDEA) na Universidade Federal do Tocantins no Campus Palmas.

Neste trabalho foi usada uma recente ferramenta desenvolvida por Fleury et.al (2012), denominada *Interdisciplinary Research Project Management – IRPM*, que consiste em uma metodologia de gerenciamento sistemático do trabalho, o que facilita o seu desenvolvimento

Na figura 4.1, apresenta-se o fluxograma geral do IRPM para todos os métodos.

Figura 4.1: Interdisciplinary Research Project Management Model



Fonte: Fleury et.al (2012).

Segundo Fleury et.al (2012), cada fase consiste em:

- ✓ Início: Determinar os objetivos do projeto, quais serão as entradas e saídas do processo, para que possam ser identificadas as restrições do mesmo e

assim seja possível fazer o levantamento dos recursos necessários para a execução do trabalho.

- ✓ Planejamento: Para melhorar o projeto, criar uma estrutura de divisão de trabalho, para facilitar o gerenciamento de recursos e melhor controle da execução do projeto.
- ✓ Execução: Usar os recursos disponíveis e implementar novas técnicas e monitorar o processo para garantir a qualidade do mesmo.
- ✓ Controle: Eficiente para identificar o desempenho, definir os limites de controle para que se possa estabelecer ações corretivas, se necessário for.
- ✓ Encerramento: Consiste na documentação dos resultados obtidos.

4.1 Obtenção e armazenamento da matéria-prima

Foram usados endocarpos obtidos a partir de frutos do pequi provenientes das proximidades do Município de Palmas-TO. A coleta foi realizada no período da safra de 2011, mais precisamente nos meses de setembro e outubro do referido ano. Após a coleta, os frutos foram higienizados e descascados, após esta etapa foi realizada a seleção dos frutos, aqueles que apresentavam a polpa com uma cor mais escura eram descartados. Os frutos selecionados foram higienização com uma solução de hipoclorito de sódio a 50 ppm, embalados, a vácuo , em sacos plásticos e armazenados congeladas em um freezer, onde permaneceram até o momento da realização das análises.

4.2 Preparo da farinha do caroço do pequi

Para o preparo da farinha do caroço do pequi, inicialmente, retirou-se a polpa dos frutos manualmente e as congelou em um freezer a uma temperatura média de -5°C. Em seguida, os caroços foram colocados no desidratador, onde ficaram a uma temperatura de 40°C por um tempo de 19 horas, que, segundo Aquino et al. (2007), corresponde a melhor condição de secagem.

Depois da desidratação, os caroços de pequi eram quebrados e triturados manualmente. A trituração foi realizada com o objetivo de aumentar a superfície de contato da amostra com o solvente, para que assim o processo de extração do óleo fosse mais eficiente.

Para que a farinha do caroço do pequi não ficasse estocada por muitos dias, este procedimento, de preparo da farinha, era repetido a cada 15 análises, ou seja, como eram realizadas 3 (três) análises por dia, a farinha era preparada, em média, a cada 5 dias, evitando assim que a farinha sofresse alterações na sua composição química o que alteraria os resultados obtidos.

4.3 Caracterização da matéria-prima

A farinha do caroço do pequi foi caracterizada quanto do seu teor de umidade, teor de cinzas e teor de lipídios, tendo como metodologia as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL) de 1985.

4.4 Extração do óleo

Para a obtenção do extrato oleaginoso, utilizou-se um extrator do tipo *Soxhlet*, tendo como solvente o hexano puro, o etanol puro e a mistura desses dois solventes na proporção 1:1.

Em um cartucho feito de papel filtro, colocou-se uma amostra de 6 a 25 gramas de farinha do caroço do pequi, de acordo com o necessário pra satisfazer as proporções entre a amostra e o solvente. Em seguida, o cartucho era fechado e colocado no extrator.

Um balão de fundo chato de 250 mL, após ser lavado e seco em uma estufa à temperatura de 105°C por 10 minutos, foi devidamente pesado e sua massa anotada, de forma a não interferir na amostra. Posteriormente, adicionava-se 170 mL de solvente no balão, o qual era colocado no extrator de *Soxhlet*. O extrator foi ligado à temperatura de ebulição do solvente que estava sendo utilizado, ficando em funcionamento pelo tempo de extração pré-determinado.

Após o período de extração, o *Soxhlet* (figura 4.2) foi desligado e esperava-se o seu resfriamento. Em seguida, o balão era retirado e conduzido para a estufa, onde permanecia até total evaporação do solvente. No final do processo, o balão era pesado sendo possível a determinação da sua massa final e o rendimento do óleo.

No decorrer do processo de extração foram adotados diferentes razões entre amostra e solvente, consideraram-se as seguintes razões: 1:5; 1:10; 1:15; 1:20 e 1:25.

As extrações foram realizadas em triplicata e a temperatura adotada para o processo de extração foi o ponto de ebulição do solvente utilizado. Para este processo de extração foi considerado como uma variável o tempo que a amostra permanecia em contato com o solvente adotando-se como variável os tempos de 2, 4, 6, 8, e 10 horas de extração.

Figura 4.2: Extrator de Soxhlet



Fonte: A Autora

Para a determinação do rendimento de óleo adotou-se a seguinte expressão:

$$\% \text{Óleo} = \frac{\text{Massa final do balão} - \text{Massa inicial do balão}}{\text{Massa inicial de amostra}} \times 100$$

Equação 4.1: Determinação do teor de óleo extraído.

Na tabela abaixo, pode ser observado o planejamento deste experimento com as suas respectivas variáveis.

Tabela 4.1: Planejamento Experimental

Extração	Tempo	Razão amostra: solvente	X₁	X₂
1	2	1:5	-2	-2
2	2	1:10	-2	-1
3	2	1:15	-2	0
4	2	1:20	-2	+1
5	2	1:25	-2	+2
6	4	1:5	-1	-2
7	4	1:10	-1	-1
8	4	1:15	-1	0
9	4	1:20	-1	+1
10	4	1:25	-1	+2
11	6	1:5	0	-2
12	6	1:10	0	-1
13	6	1:15	0	0
14	6	1:20	0	+1
15	6	1:25	0	+2
16	8	1:5	+1	-2
17	8	1:10	+1	-1
18	8	1:15	+1	0
19	8	1:20	+1	+1
20	8	1:25	+1	+2
21	10	1:5	+2	-2
22	10	1:10	+2	-1
23	10	1:15	+2	0
24	10	1:20	+2	+1
25	10	1:25	+2	+2

Todos os ensaios foram realizadas com os três tipos de solventes analisados no processo de extração que são eles: hexano, etanol e a mistura, na proporção 1:1, desses referidos solventes.

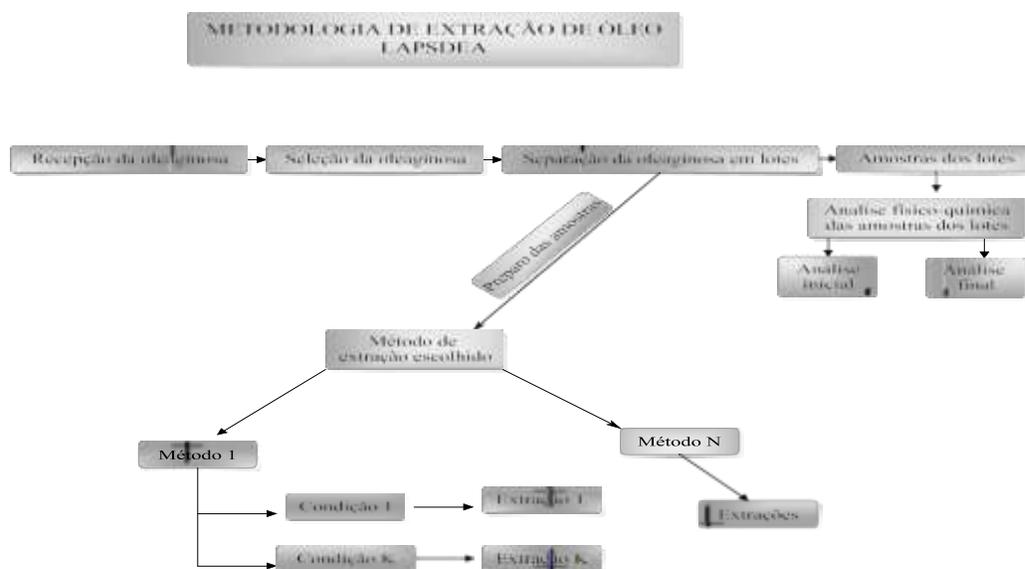
4.5 Caracterização do óleo

O óleo foi caracterizado quanto ao seu índice de acidez, índice de peróxido e índice de saponificação, tendo como metodologia as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL) de 1985.

4.6 FLUXOGRAMA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO DESENVOLVIDO NO LAPSDEA

Foi desenvolvida no LAPSDEA uma metodologia de extração que pode ser utilizada para a obtenção de qualquer óleo vegetal a qual pode ser visualizada na figura 4.3.

Figura 4.3: Metodologia de extração de óleo desenvolvida no LAPSDEA



Fonte: Fleury et. al (2012)

4.7. Transesterificação do óleo do caroço do pequi

Como não foi encontrado na literatura o peso molecular médio do óleo do pequi, a primeira etapa consistiu em determinar o peso molecular médio da matéria-prima a partir do seu índice de saponificação. Segundo Almeida (2010) o valor obtido para o índice de saponificação indica indiretamente a quantidade em peso de ácidos graxos, obtidos após a saponificação, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

Portanto, para calcular o peso molecular do óleo do caroço do pequi foi usado o 198,9 como índice de saponificação.

Um equivalente químico de triglicerídeo equivale a 3 equivalentes de KOH (PM= 56).

Cálculo do peso molecular médio (PM)

$$PM = \frac{3 \times 56 \times 1000}{198,9} = 844,6 \quad \text{Equação 4.2}$$

Posteriormente foram calculadas as proporções entre os reagentes, de acordo com as seguintes considerações:

- Massa do óleo igual: 100gramas;
- Razão molar óleo/álcool igual a 1/6;
- Quantidade de catalisador (KOH) igual a 1% da massa do óleo.

Em seguida foi realizada a mistura do álcool com o catalisador básico utilizado

Posteriormente foi adicionada a a mistura álcool/ catalisador ao óleo, previamente aquecido a 45°C, e a referida mistura ficou sob agitação e aquecimento a temperatura de 50 – 60 °C durante 30 minutos. Por fim a solução obtida foi transferida para o funil de separação, e a mesma permaneceu em repouso por 24 horas quando foi realizada a separação das fases da mistura constituída de glicerina e biodiesel.

4.8 Análise estatística

Para a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi realizado o método de superfície de resposta, usando o programa STATISTICA versão 10. As técnicas de superfície de resposta são ferramentas matemáticas úteis quando o objetivo é a otimização de um processo em que temos a influência de vários fatores, ou seja, consiste em analisar problemas nos quais a variável resposta é influenciada por diversas variáveis independentes, neste experimento as variáveis independentes consideradas foram o solvente orgânico utilizado no processo e o tempo de extração e a variável resposta foi o percentual de óleo extraído.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química da farinha do putâmem do pequi

5.1.1 Determinação da Umidade

O valor da umidade em base úmida da farinha do caroço de pequi foi igual a 7,38% ,próximo tanto ao percentual de 8,68% encontrado por Lima et al. (2007) para a extração usando o caroço com polpa, como ao de 8,2% encontrado por Rabelo et.al (2008) para a amêndoa do pequi.

Aquino (2007), que testou extrações do óleo da polpa do pequi com diferentes teores de umidade, relatou que o rendimento de óleo estava diretamente relacionado ao tempo de secagem da polpa, ou seja, quanto maior o tempo de secagem da polpa, maior o rendimento de óleo. Essa constatação foi observada neste trabalho, quando se usou uma farinha de pequi com um teor de umidade superior a 10%, no qual o rendimento da extração diminui, devido à interação do solvente com a água. Assim, a análise foi realizada com índices menores de umidade.

5.1.2 Cinzas

O teor de cinzas encontrado na farinha de pequi utilizada foi de 3,68 %, sendo um pouco inferior ao valor de 4,01% encontrado por Lima et al., (2007), que usou a amêndoa do pequi.

Já para Ramos & Souza (2011), que também analisaram a amêndoa, encontraram valores diferentes para espécies de regiões distintas, o teor de cinzas das amostras analisadas variaram de 2,26 a 3,05%. Essa variação pode ocorrer por fatores como a espécie do fruto e a região na qual é encontrado.

Ramos & Souza (2011), quando da analisaram o teor de cinzas da polpa e da amêndoa, observaram que a variação apresentada fora muito baixa.

5.1.3 Teor de Lipídios

O teor médio de lipídios encontrado para a matéria-prima estudada foi de 31,1%, valor pouco superior ao de 30,5% encontrado por Pinto (2010) e pouco

inferior aos 33,4% encontrados por Lima et al., (2007) e aos 36,5% encontrados por Deus (2008), sendo que estas duas estudaram a polpa do pequi. Porém, esses valores são inferiores ao encontrado por Aquino et al., (2009), que foi de aproximadamente 50% para a polpa de pequi.

Os pequis utilizados neste trabalho foram todos colhidos no chão, partindo do princípio que tinham atingido a maturação.

Segundo Oliveira et al., (2006), o estágio de desenvolvimento dos frutos do pequi interferem no teor de óleo a ser encontrado, pois, observou que o teor de óleo na polpa do pequi, extraídos de frutos retirados da planta, aumentou de 24,32%, para 27,17% dos frutos mantidos três dias em condição ambiente após a queda natural.

O teor de óleo encontrado no caroço do pequi é superior ao encontrado por Barbosa et. al (2011) para a soja, que foi de 21,55%, o que mostra a viabilidade deste fruto do cerrado para a produção de biodiesel.

Devido seu elevado teor de óleo, o pequi se destaca quando comparado a outras matérias-primas.

Segundo Oliveira (2006), a produção de óleo de pequi por hectare é superior ao obtido pela soja, pela mamona ou pelo babaçu.

5.2 Extração o óleo da farinha do caroço do pequi com solventes orgânicos

Através da análise estatística superfície de resposta é possível verificar a influência das variáveis, tempo de extração e da razão solvente/amostra, no processo e as interação destas variáveis no decorrer do experimento (DEUS, 2008). Este tipo de análise facilita a interpretação da influência de cada variável independente (razão solvente/amostra e temperatura) na variável dependente (teor de óleo extraído).

5.2.1 Análise dos Efeitos

Na Tabela 5.1, podemos observar a porcentagem de óleo extraído, a partir das médias das triplicatas, de todas as combinações realizadas para o solvente hexano, o etanol e ainda a mistura binária desses solventes.

Tabela 5.1 : Matriz das variáveis independentes e da variável resposta para os ensaios realizados com o todos os solventes.

Extração	X₁	X₂	% de óleo (hexano)	% de óleo (etanol)	% de óleo (mistura)
1	-2	-2	26,91	5,81	26,91
2	-2	-1	22,64	6,6	27,8
3	-2	0	30,79	9,43	27,9
4	-2	+1	31,46	13,68	26,01
5	-2	+2	31,93	16,36	26,65
6	-1	-2	26,92	16,55	29,7
7	-1	-1	32,21	20,97	30,52
8	-1	0	32,89	21,17	30,53
9	-1	+1	32,43	17,44	30,64
10	-1	+2	32,22	18,43	26,51
11	0	-2	27,19	27,72	29,87
12	0	-1	32,36	29,23	30,6
13	0	0	32,99	28,3	30,32
14	0	+1	32,63	27,48	30,01
15	0	+2	32,41	27,86	31
16	+1	-2	27,35	27,82	31,91
17	+1	-1	33,2	29,8	31,91
18	+1	0	33	28,31	31,87
19	+1	+1	32,66	27,68	31,06
20	+1	+2	32,51	28,4	31,04
21	+2	-2	27,39	28,49	32,22
22	+2	-1	33,38	29,81	33,42

23	+2	0	33,19	29,32	33,87
24	+2	+1	32,85	30,13	33,48
25	+2	+2	33,47	29,15	33,32

Para a melhor visualização dos efeitos das variáveis utilizadas no processo de extração do óleo com os solventes hexano, etanol e a mistura, a seguir, apresentam-se os Diagramas de Pareto, os quais mostram os resultados e as interações significativas existentes entre as variáveis independentes. A figura 5.1 traz o Diagrama para o solventes hexano, a 5.2 para o solvente etanol e a 5.3 para a mistura binária.

Conforme pode ser observado na figura 5.1, a extração realizada com hexano, apresentaram valores positivos, e, sendo assim, as variáveis significativas ao processo, a razão existente entre o solvente, a mostra utilizada e o tempo de extração, que consiste no tempo que o solvente ficou em contato com a amostra.

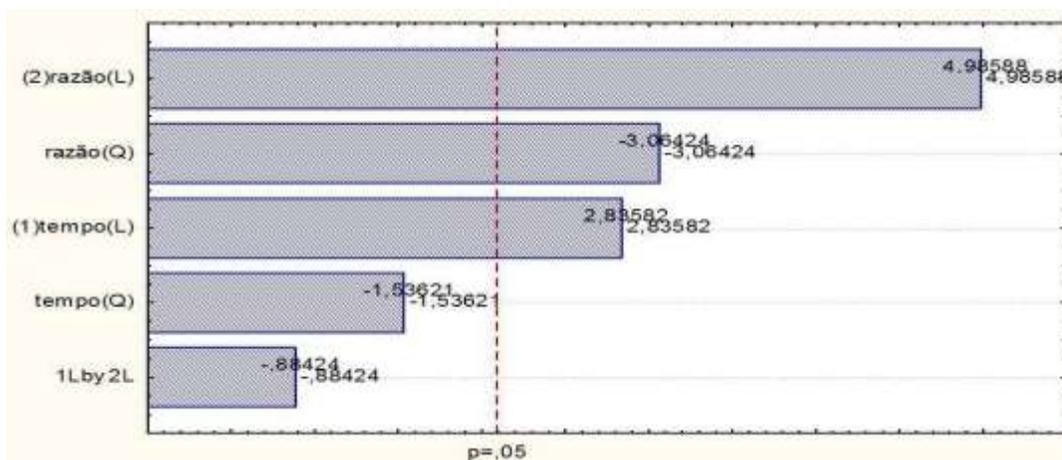


Figura 5.1 : Diagrama de Pareto – Hexano

No gráfico abaixo (figura 5.2), podemos observar que a extração com etanol apresentou como valor significativo apenas o tempo de extração, por outro lado,

verificamos que a razão solvente/amostra se apresentou crescente no processo, ocorrendo uma pequena interferência nos resultados obtidos para este solvente. Já a interação entre as duas variáveis, mesmo apresentando um valor negativo, não foi significativa, mostrando que o a razão entre solvente/amostra independe do tempo de extração.

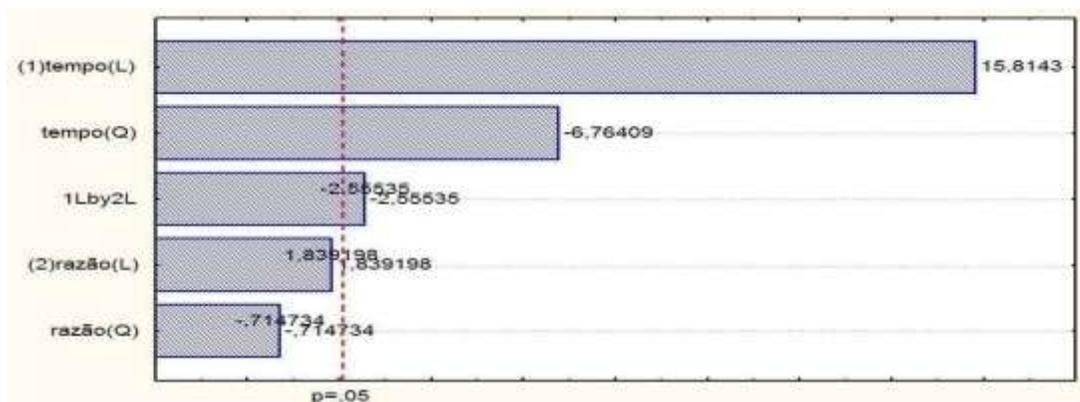


Figura 5.2: Diagrama de Pareto – Etanol

Na figura 5.3, abaixo, podemos observar que os resultados alcançados para o teor de óleo extraído com a mistura de hexano e etanol na proporção 1:1, mostram que a variável tempo apresenta muita interferência no processo, sendo assim a variável de maior significância.

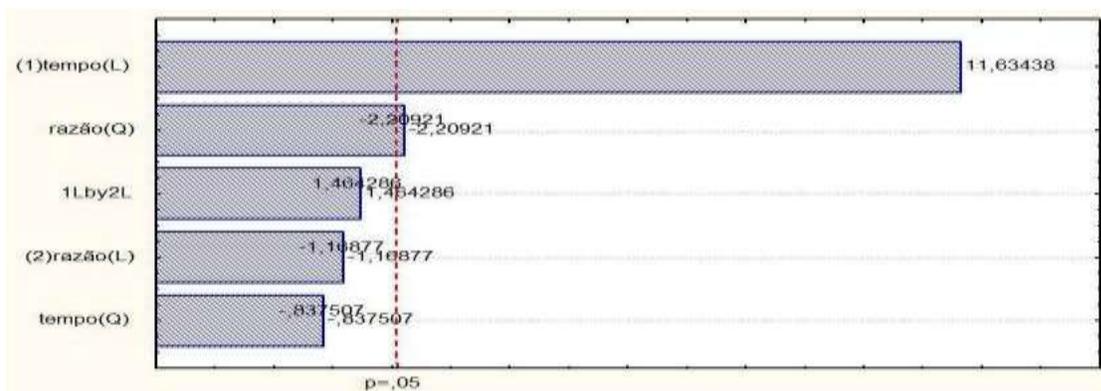


Figura 5.3: Diagrama de Pareto - Hexano + Etanol

Nos três diagramas apresentados, observa-se que o tempo foi a variável que apresentou maior interferência no processo de extração. O efeito positivo do modelo linear para a variável tempo, nos três solventes, é devido ao fato dessa variável interferir diretamente na porcentagem do extrato oleaginoso obtido.

No presente trabalho, constatou-se que todos os solventes apresentaram melhor rendimento nas extrações de 10 horas, o maior tempo de extração. Essa influência direta do tempo de extração no rendimento do óleo foi observada por Geöcze et al., (2009), que analisou a cinética de extração do óleo da polpa e da amêndoa do pequi no intervalo de 1 a 5 horas, na qual a maior porcentagem encontrada foi no maior tempo de extração, conforme se observa na tabela 5.5.

Tabela 5.2: Extração de Geöcze et al., (2009)

Amostra	Teor de Lipídios (%)				
	1h	2h	3h	4h	5h
(parte do fruto) Polpa	57,5	67,5	68,7	69	70,3
Amêndoa	37,4	46,1	49,2	51,2	52,9

Pederssetti (2008), que estudou a extração do óleo de canola com gás carbônico em condições supercríticas, fez ensaio com os tempos de 8, 9 e 17,5 horas, encontrando maior porcentagem de óleo extraído no último e maior tempo.

Longo et al., (2007), ao analisarem a cinética de extração do óleo de soja e a partir dos tempos analisados (5, 10, 15, 20 e 25 horas), observaram um aumento considerável entre a primeira e a décima hora de extração e, a partir de então, notaram que o rendimento não aumentou mais, atingindo o equilíbrio químico.

As extrações com maior tempo de duração apresentam maiores quantidades de óleo extraído, devido o solvente permanecer mais tempo em contato com o soluto, propiciando assim maior rendimento no processo.

Segundo Aquino (2007), para aperfeiçoar a extração do óleo vegetal, é necessário preocupar-se com a escolha do solvente, o tamanho da partícula e, ainda a autora salienta que, na extração sólido-líquido, o tempo que o solvente fica em contato com as partículas sólidas interferem diretamente no rendimento final.

A relação entre a quantidade de solvente e a quantidade de óleo extraído, foi significativa apenas para o hexano, porém, quando se trata do etanol, essa razão não foi significativa, mas apresentou tendências a interferir na quantidade do produto extraído. Esse resultado foi observado por Lago & Feitas (2006), quando extraíram o óleo do café verde com solvente, verificaram que o melhor rendimento foi na maior razão entre o solvente e o soluto.

Nas análises realizadas com a mistura dos dois solventes, a razão entre solvente/amostra não foi relevante em virtude da polaridade da mistura facilitar a extração do óleo sobrepondo à importância da razão adota.

Como a extração realizada neste trabalho foi seguindo a metodologia de Soxhlet, que consiste no solvente ficar em contato com o soluto por um processo de sifonação, no qual quanto maior for a quantidade de solvente em relação à quantidade de soluto mais o solvente irá demorar para saturar, tendo se assim mais eficiência no processo de extração do óleo.

Deus (2008), ao realizar a extração do óleo da polpa do pequi, usando hexano, com razões diferentes entre amostra e solventes, observou que em razões muito baixas a extração de óleo era reduzida, encontrando como ideal a razão de 1:10 (amostra solvente, respectivamente), a mesma razão empregada por Aquino (2007).

Já Silva et. al (2009), que estudaram a extração de óleo da semente da moringa, usaram como razão ideal, 18 vezes mais de solvente em relação à quantidade de sólido utilizado para a extração.

O efeito quadrático se mostrou não significativo, pois, a relação entre as interações existentes com as variáveis independentes, não foram significativas. Assim, adota-se o referido modelo como não significativo, sendo significativo para

os três processos o modelo linear que analisa as variáveis independentes sem nenhuma interação.

5.2.2 Análise de variância – ANOVA

A significância estatística foi determinada pela análise de variância.

As tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam os dados para o solvente hexano, etanol e para a mistura binária, respectivamente.

Tabela 5.3: Análises de variância para o hexano – Experimento inteiramente casualizado.

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	24	594.00327	24.75014	70.9287**
Resíduos	50	17.44720	0.34894	-
Total	74	611.45047		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p <01).

Tabela 5.4: Análises de variância para o etanol – Experimento inteiramente casualizado.

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	24	4399.21243	183.30052	203.4144 **
Resíduos	50	45.05593	0.90112	-
Total	74	4444.26837	-	-

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Tabela 5.5: Análises de variância para a mistura de hexano + etanol – Experimento inteiramente casualizado.

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	24	381.02521	15.87605	26.4183 **
Resíduos	50	30.04740	0.60095	-
Total	74	411.07261	-	-

**Significativo ao nível de 1% de probabilidade

Como F calculado é maior que o F tabelado, existe pelo menos um contraste entre médias de tratamentos, estatisticamente diferentes de 0 ao nível de 1% de significância, o que obriga a aplicação do teste de médias. Neste caso foi usado o teste de Tukey ao nível de 1% de significância. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. As médias que são estatisticamente iguais, porém de tratamentos diferentes, demonstram que tratamentos distintos obtiveram resultados semelhantes, não diferindo estatisticamente.

Na tabela 5.6, observa-se as médias para cada tratamento da amostra usando cada um dos solventes

Tabela 5.6: Médias de Tratamentos – hexano, etanol e para a mistura binária.

Tratamentos	Médias	Médias	Médias
	hexano	Etanol	Mistura
1	26,91 ^D	5,81 ^F	26,91 ^G
2	22,64 ^E	6,6 ^{EF}	27,8 ^{FG}
3	30,79 ^C	9,43 ^E	27,9 ^{FG}
4	31,46 ^{BC}	13,68 ^D	26,01 ^G
5	31,93 ^{ABC}	16,36 ^{CD}	26,65 ^G
6	26,92 ^D	16,55 ^{CD}	29,7 ^{EF}
7	32,21 ^{ABC}	20,97 ^B	30,52 ^{DE}
8	32,89 ^{AB}	21,17 ^B	30,53 ^{DE}
9	32,43 ^{ABC}	17,44 ^C	30,64 ^{DE}
10	32,22 ^A	18,43 ^{BC}	26,51 ^G
11	27,19 ^D	27,72 ^A	29,87 ^{DEF}
12	32,36 ^{ABC}	29,23 ^A	30,6 ^{DE}
13	32,99 ^{AB}	28,3 ^A	30,32 ^{DEF}
14	32,63 ^{ABC}	27,48 ^A	30,01 ^{DEF}
15	32,41 ^{ABC}	27,86 ^A	31,0 ^{BCDE}
16	27,35 ^D	27,82 ^A	31,91 ^{BCDE}
17	33,2 ^{AB}	29,8 ^A	31,91 ^{BCDE}
18	33,0 ^{AB}	28,31 ^A	31,87 ^{BCDE}
19	32,66 ^{AB}	27,68 ^A	31,06 ^{BCDE}

20	32,51 ^{ABC}	28,4 ^A	31,04 ^{BCDE}
21	27,39 ^D	28,49 ^A	32,22 ^{ABCD}
22	33,38 ^A	29,81 ^A	33,42 ^{AB}
23	33,19 ^{AB}	29,32 ^A	33,87 ^{AB}
24	32,85 ^{AB}	30,13 ^A	33,48 ^{AB}
25	33,47 ^A	29,15 ^A	33,32 ^{AB}

Coeficiente de variação para o hexano: 1,96

Coeficiente de variação para o etanol: 4,12.

Coeficiente de variação para a mistura binária: 2,55

5.2.3 Análise da Superfície de Resposta

A figura 5.4 nos mostra a região ótima para a extração do óleo do caroço do pequi considerando a variação no tempo de extração para o solvente hexano.

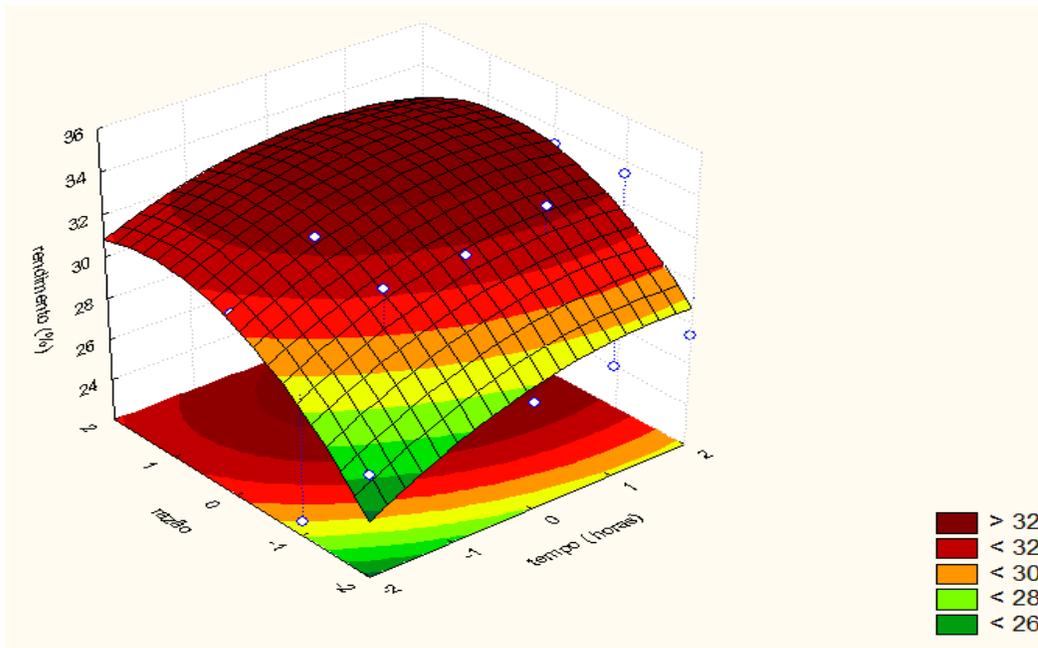


Figura 5.4: Superfície de resposta para a extração de óleo com hexano em função da quantidade de solvente e do tempo de extração utilizados.

A superfície de resposta para o hexano mostra que quanto maior o tempo de extração e maior a razão solvente/amostra, maior foi a quantidade de óleo obtido. Assim, o melhor rendimento pode ser observado pela superfície de resposta representada na tabela 5.4.

Ainda de acordo com a figura acima, podemos visualizar que a amostra que apresentou melhor rendimento foi a de condição de extração de tempo igual a 10 horas e em razão 1:25 (solvente/amostra). Quando é estabelecida uma relação com o teor de óleo encontrado na determinação de lípidios da amostra usando éter de petróleo que foi em torno de 31% da amostra, com o hexano a porcentagem de óleo na amostra foi 33% , ou seja, o processo extraiu mais óleo do que o previsto na determinação inicial, apresentando-se muito eficiente já que o mesmo extraiu aproximadamente 106% do óleo da amostra.

Aquino (2007), que usou o hexano para extrair o óleo da polpa do pequi, encontrou um valor de 60,7% bem superior ao encontrado neste trabalho, o qual teve como matéria-prima o caroço despulpado. Já Segall et al., (2005), usando hexano, encontrou para o caroço de pequi uma porcentagem de óleo igual a 12,41.

Salienta-se que os processos utilizados para a extração do óleo foram diferentes. Neste trabalho foi usado o método de *Soxhlet*, a extração de Aquino (2007) foi realizada a temperatura constante de 50°C, sob agitação e durante 16 horas e a de Segall et. al (2005) deixou a amostra de pequi dentro do solvente por 24 horas e posteriormente retirou o sobrenadante.

Não foi encontrado na literatura referência à razão de 1:25 entre o solvente e amostra, visto que a maioria dos trabalhos realizados com extração de óleos utilizando solventes orgânico, inclusive neste, observaram que o rendimento de óleo apresentado nas razões superiores a 1:10 não são significativos e que o tempo de extração é uma variável mais relevante.

A partir do planejamento experimental, foi obtida a seguinte equação:

Equação 5.1: Superfície de resposta para o solvente hexano

$$z = 33 + 0,7 * x - 0,32 * x^2 + 1,23 * y - 0,6 * y^2 - 0,15 * x * y$$

Onde z representa a variável resposta (rendimento), x corresponde ao tempo de extração e y a razão entre solvente e amostra.

Para o hexano, o modelo que melhor se ajustou foi a combinação dos dois modelos linear e quadrático apresentando um coeficiente de regressão igual a 70,5%.

Na figura 5.5, podemos observar a superfície de resposta que melhor representa os resultados obtidos para as extrações do óleo de pequi utilizando o solvente etanol.

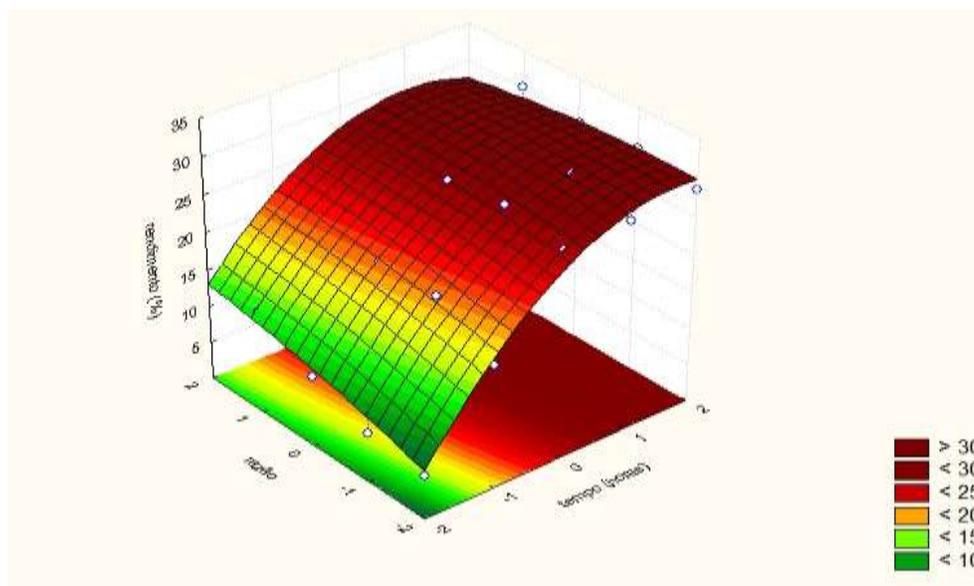


Figura 5.5: Superfície de resposta para a extração de óleo com etanol em função da quantidade de solvente e do tempo de extração utilizados.

Nas condições testadas, o melhor rendimento de extração para o solvente etanol foi de 30,13%, valor pouco inferior ao encontrado por Aquino (2007), que foi de 39,78%. O etanol apesar de não ter extraído todo o óleo da amostra, sua eficiência máxima ficou em 97% um valor alto.

De acordo com Silva (2009), que estudou a extração do óleo da moringa com diferentes solventes, o álcool etílico foi o que apresentou rendimento mais baixo.

Esse rendimento mais baixo apresentado pelo álcool etílico se dá à composição dos ácidos graxos presentes nos óleos analisado serem de baixa polaridade não interagindo assim com o etanol que apresenta tendências polares.

A superfície de resposta para a extração do etanol permitiu visualizar que a variável independente tempo interfere diretamente no teor de óleo extraído, porém, a variável razão (amostra/solvente) não apresenta tanta interferência. Ainda, permitiu identificar que no maior tempo de extração (10 horas) e na razão de 1:25 a extração obteve um declínio no rendimento, isso ocorreu porque o solvente já havia passado várias vezes pela amostra e reteve parte da umidade que restou logo, provavelmente, passou a extrair outros extratos não lipídicos.

Reis et. al (2010), que estudou a extração do óleo da mamona com o etanol, relatou que este álcool se apresentou como um bom solvente para a extração do óleo, porém, a desvantagem apresentada é a solubilização de outras substâncias como corantes e extratos não lipídicos.

A partir do planejamento experimental, foi obtida a seguinte equação:

Equação 5.2: Superfície de resposta para o solvente etanol

$$z = 26,8 + 4,75 * x - 1,7 * x^2 + 0,55 * y - 0,18 * y^2 - 0,54 * x * y$$

Onde z representa a variável resposta (rendimento), x corresponde ao tempo de extração e y a razão entre solvente e amostra.

Para o etanol, também o modelo que melhor se ajustou foi a combinação dos modelos linear e quadrático apresentando um coeficiente de regressão igual a 94,15%.

Na figura 5.6 podemos observar a superfície de resposta que representa o melhor rendimento para a extração do óleo do pequi utilizando como solvente a mistura binária (hexano + etanol) na proporção 1:1.

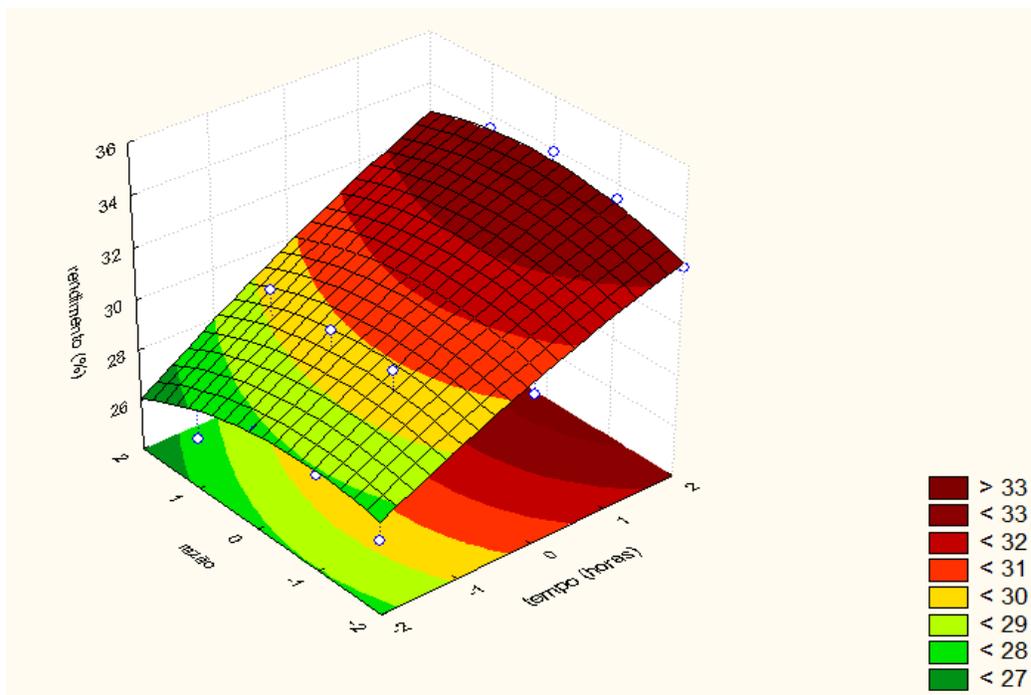


Figura 5.6: Superfície de resposta para a extração de óleo com a mistura hexano + etanol (1:1) em função da quantidade de solvente e do tempo de extração utilizados.

A extração utilizando a mistura (1:1) do hidrocarboneto hexano com o etanol obteve melhor rendimento do que as extrações realizadas com estes solventes puros. O melhor rendimento com a mistura se deu na razão de 1:15 e com um tempo de extração igual há a 10 horas, encontrando 33,87% de óleo na amostra analisada, mostrou-se muito eficiente pois extraiu todo o óleo da amostra sua eficiência foi de aproximadamente 109,3%, a maior de todos os solventes testados neste trabalho. Isso se dá pelo fato dos extratos lipídicos obtidos dos vegetais apresentarem características apolares e polares. Essa polaridade intermediária foi alcançada com a junção do solvente apolar (hexano) como o (polar) etanol.

Freitas et al., (2010) estudaram a extração do óleo do pinhão-manso com os solventes hexano, etanol e a mistura destes em diferentes proporções (1:1, 1:2 e 2:1), também observaram que a mistura desses solventes apresentou melhores resultados. Os autores relataram ainda que a mistura de qualquer porção de etanol ao hexano melhorará o rendimento, devido o etanol ter a capacidade de extrair lipídios residuais, os quais são constituídos principalmente por fosfatídeos e ácidos graxos livres, álcoois cíclicos e alifáticos, alguns hidrocarbonetos e fenóis, compostos que apresentam maior polaridade.

A partir do planejamento experimental, foi obtido o seguinte modelo linear e quadrático, descrito pela equação:

Equação 5.3: Superfície de resposta para a mistura binária

$$z = 31 + 1,44 * x - 0,088 * x^2 + 0,145 * y - 0,23 * y^2 - 0,13 * x$$

Onde z representa a variável resposta (rendimento), x corresponde ao tempo de extração e y a razão entre solvente e amostra.

Para as extrações realizadas com a mistura binária, o modelo que melhor se ajustou foi a combinação dos modelos linear e quadrático apresentando um coeficiente de regressão igual a 88,3%.

Assim, observa-se que usar a mistura hexano e etanol traz benefícios para o meio ambiente já que diminuiria o consumo do hidrocarboneto que é oriundo do petróleo, contribuindo assim para que a cadeia produtiva do biodiesel seja cada vez mais limpa e menos poluente.

5.3 Análise Físico-Química do Óleo

5.3.1 Índice de Acidez

O índice de acidez do óleo é de grande importância, pois determina o seu estado de conservação, diretamente relacionado ao grau de pureza da mostra analisada. E quando se trata da produção de biodiesel, segundo Silva et al. (2010) o índice de acidez é uma análise muito importante para o óleo que será utilizado

na produção de biodiesel uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, e ainda um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível.

Segundo Deus (2008), o índice de acidez consiste na quantidade de hidróxido de potássio, em miligramas (mg), necessário para neutralizar os ácidos livres que estão em um grama de óleo ou gordura.

Segundo Moretto & Fett (1998), a acidez livre de um óleo é originada a partir da hidrólise parcial dos glicerídeos, razão pela qual não é uma constante ou característica, sendo uma variável que depende da natureza e da qualidade da matéria-prima.

O valor da acidez encontrado neste trabalho foi de 3,25 mgKOH/g, valor próximo ao 2,85 encontrado por Mariano (2008), e também próximo aos valores encontrados por Deus (2008) que foram de 3,17 para o óleo extraído da polpa do pequi e de 4,94 para o óleo extraído da amêndoa do pequi.

O valor encontrado para o índice de acidez do óleo do caroço do pequi foi um pouco alta para a produção de biodiesel, já que a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis estabelece que este parametro não deve ultrapassar 0,5 mgKOH/g para a produção deste biocombustível, portanto para que o processo de transesterificação do óleo do caroço do pequi seja mais eficiente seria necessário uma desacidificação prévia deste óleo.

5.3.2 Índice de Peróxido

O índice de peróxido é utilizado para determinar todas as substâncias que oxidam o iodeto do potássio. A unidade dimensional do índice de peróxido é miliequivalente de KI por 1000g da amostra.

O iodeto de potássio é usado devido a ação fortemente oxidativas dos peróxidos orgânicos originados no início da rancificação, que, quando atua sobre o iodeto de potássio, libera o iodo que é titulado com tiosulfato de sódio na presença de amido (MORETTO & FETT, 1998).

O índice de peróxido encontrado neste trabalho foi de 2,58, valor próximo ao de 2,33 encontrado por Barbosa et al., (2009), próximo também aos valores encontrados por Deus (2008) que foram de 2,41 para o óleo da polpa do pequi e 2,82 para o óleo da castanha do referido fruto. O valor encontrado neste trabalho é um pouco superior ao encontrado e encontrado por Brasil et.al (2011) que foi de 1,39.

O valor encontrado para o índice de peróxido do óleo de pequi foi muito baixo, indicando que o mesmo apresenta um baixo índice de deterioração oxidativa.

A análise do índice de peróxido foi repetida 30 dias depois da primeira análise, com uma amostra de óleo que foi armazenada na geladeira e ao abrigo da luz, o valor encontrado foi de 2,6, muito próximo ao da primeira análise, o indica que o óleo não estava em processo de deterioração.

5.3.3. Índice de Saponificação

Segundo Mariano (2008), o índice de saponificação consiste na quantidade de miligramas de hidróxido de sódio necessária para saponificar 1g de óleo ou gordura. Esse índice é utilizado para indicativo do comprimento de cadeia de ácido graxo. Sabe-se, ainda, que o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos resíduos dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

O índice de saponificação determinado para a amostra analisada foi de 198,9 KOH/g um pouco superior ao encontrado por Mariano (2008) que foi de 160,15 para o óleo de pequi extraído com solventes, porém foi bem próximo aos valores encontrados por Deus (2008), que foi 194,3 para o óleo da polpa e de 206,10 para o óleo da amêndoa. O valor encontrado por Aquino (2007), de 197,20 e o encontrado por Brasil (2011), de 200,17, também foram compatíveis ao encontrado neste trabalho.

Segundo MORETTO e FETT (1998) em termos alimentares, quanto maior for o índice de saponificação do óleo, melhor é o óleo para alimentação.

A Agência Nacional de Petróleo , Gás Natural e Biocombustíveis não cita um parâmetro para o índice de saponificação do óleo utilizado para a obtenção de biodiesel, a Agência salienta apenas que índice de saponificação muito alto pode dificultar o processo de transesterificação pois pode ocorrer que ao invés de obter biocombustível seja obtido sabão. Para finalizar esse trabalho foi realizada a transesterificação metílica do óleo do caroço do pequi e neste processo não foi observado a formação de sabão.

5.4. Obtenção de biodiesel a partir do óleo do caroço de pequi

A transesterificação do óleo do caroço do pequi foi realizada pela rota metílica e o rendimento do biodiesel foi de aproximadamente 67%, superior ao da soja que é próximo a 59%.

Na figura 5.7 e na 5.8 podem ser observado o início e o final do processo de transesterificação respectivamente.

Figura 5.7: Início da reação de transesterificação



Fonte: A Autora

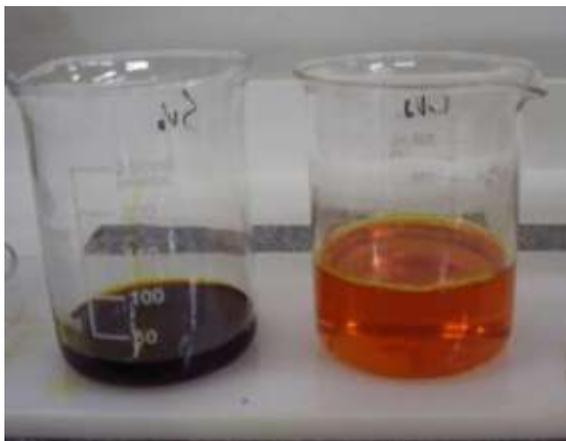
Figura 5.8: 24 horas depois do início do processo de transesterificação



Fonte: A Autora

Já na figura 5.9 podemos visualizar a glicerina e o biodiesel depois da separação de fases.

Figura 5.9: Glicerina e Biodiesel



Fonte: A Autora

6. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho, pode ser concluído que o caroço do pequi apresenta um teor elevado de óleo, em torno de 31%.

Quando se trata da extração de óleo do caroço de pequi com solventes orgânicos podemos concluir que o melhor rendimento foi com a mistura binária formada por hexano e etanol, na proporção de 1:1, o que demonstra que os ácidos graxos encontrados nos pequi apresentam uma polaridade intermediária, não sendo totalmente polares nem apolares. Essa mistura conseguiu extrair mais óleo do que o identificado na determinação de lípidios, mostrando-se o solvente mais eficiente com aproximadamente 109% de rendimento.

Quanto a variável tempo, mostrou-se mais eficiente o maior tempo de extração, que neste trabalho foi de 10 horas.

Já a razão solvente/amostra foi relevante apenas para o solvente hexano, para o etanol e a mistura binária esta variável não apresentou-se significativa.

Assim, conclui-se que para extração do óleo do caroço de pequi apresenta melhor rendimento quando usado como solvente a mistura de hexano e etanol na proporção 1:1. Essa substituição diminui o uso de hexano que é um proveniente do petróleo, sendo poluente e altamente prejudicial à saúde, e ainda possibilita que a produção de biodiesel seja cada vez mais limpa, pois é feita assim a inclusão do etanol na extração do óleo, solvente este que é produzido a partir de uma fonte renovável.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. P. de. Frutas nativas do cerrado: caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. In: **SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. de. (Ed.).** *Cerrado Ambiente e Flora*. Planaltina: Embrapa-CPAC, 1998. p. 244-285.

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. Piqui e buriti : importância alimentar para a população dos cerrados. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1994. 38 p.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – www.anvisa.gov.br

ANP. Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Dados. Disponível em: <www.anp.gov.br> Acesso : janeiro de 2013.

ANTUNES, E. C.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; CASTRO, S. S. **Utilização do pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) como espécie recuperadora de ambientes degradados no cerrado e fornecedora de matéria prima para a produção de biodiesel** 1º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO DO BIODIESEL, Brasília, p.103-107, 2006 Disponível em: <[ww.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/UtilizacaoPequi.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/UtilizacaoPequi.pdf)> Acesso: julho de 2012.

AQUINO, L. P. et al. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 2009, vol.29, n.2, pp. 354-357.

AQUINO, L. P. **Extração de óleo da polpa do pequi (*Caryocar Brasiliense, Camb.*): Influência das variáveis operacionais**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado. Universidade Federal de Lavras. Lavras- MG

BASHA, S. A.; GOPAL, K.R.; JEBARAJ, S . A. Review on Biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.1628-1634, 2009.

BARBOSA, E. A. et. al . Análise da Qualidade do Óleo de Pequi Produzido e Comercializado no Município de Januária-MG, Brasil. **Revista Brasileira de Agroecologia**. 2009 Vol. 4 N^o. 2.

BARBOSA, V. da S.; PELUZIO, J. M.; AFFERRI, F. S. and SIQUEIRA, G. B. de. Comportamento de cultivares de soja, em diferentes épocas de semeaduras, visando a produção de biocombustível. **Revista de Ciências Agrônômica**. 2011, vol.42, n.3, pp. 742-749.

BOSS, E. A. **Análise do desempenho de plantas de extração de óleo convencionais e de processos supercríticos.** 2000. 121 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução- RDC Anvisa nº 269, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteína, Vitaminas e Minerais. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.

BRASIL, R.V. et al. **Caracterização física e química do óleo de pequi exposto a diferentes condições de armazenamento.** In: 63º Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Goiânia- 2011.

COPPINI, L. Z.; WAITZBERG, D. L.; CAMPOS, F. G.; HABR-GAMA, A. **Fibras Alimentares e Ácidos Graxos de Cadeia Curta.** In: WAITZBERG, D. L. (Org). Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica. 3.ed. São Paulo: Atheneu, 2005.

CORREIA, I.M.S. **Extração e pirólise do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) visando a produção de biocombustíveis.** 2009. 94p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal- RN.

DANISCO, P. P. **Comparing extraction by traditional solvents with supercritical extraction from an economic and environmental standpoint.** ISASF-CD-Rom. Versailles, France, 2001.

DEUS, T. N. de. **Extração e caracterização de óleo do pequi (*Caryocar brasiliensis Camb.*) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água (O/A).** 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável) – Universidade Católica do Goiás, Goiânia/GO, 2008.

FERRI, M.G. **Plantas do Brasil: espécies do cerrado.** São Paulo: EDUSP, 1969.

FLEURY, C.S. et al.,. **A project based oilseed extraction research methodology inspired os IRPM.** In: Proceedings of 2012 International Conference on Society, Humanity and History. Singapura, 2012.

FRANCO, G. **Tabela de Composição de Alimentos.** 9. ed. São Paulo: Atheneu, 1992.

FREITAS, R.F. de S. et al.,. **Contribuição ao estudo da extração do óleo do Pinhão-Manso.** IN: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB – 2010.

FILIPPIS, F.M. **Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de Hon-Sho e Hom-Sho – Experimentos e Modelagens.** 2001. 114p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some Cerrado plants oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 645-648, 2007.

GANDHI, et al,. Studies on alternative solvents for the extraction of oil soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.38, p.369-371. 2003.

GEOCZE, K.C. ; SILVERIO, F. O. ; Montanari, R M ; Santana, B I D ; LIMA, C. F. . **Estudo do Tempo de Extração de óleo de Carycar brasiliense (Pequi) com Hexano em Extrator Soxhlec.** In: 32^a Reunião Anual Sociedade Brasileira de Quimica, 2009, fortaleza. livro de resumos, 2009.

GUEDES, A.M.M . **Estudo da extração de óleo da polpa de tucumã por CO₂ supercrítico** . 2006. 80p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Belém-PA.

GOES, T., ARAÚJO, M., MARRA, R. Biodiesel e sua Sustentabilidade, **EMBRAPA**, 2010, 19p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP , 1985.

LAGO, R.C.A; FREITAS, S,P. Extração dos óleo de café verde e da borra com etanol comercial. **Embrapa Agroindústria de Alimentos.** Comunicado Técnico. 2006. Rio de Janeiro.

LI, H. **Ultrasound and Microwave Assisted Extraction of Soybean Oil.** 2002. 77 p. Dissertação (Mestrado). Universidade do Tennessee, Tennessee.

Lima, P. C. R. **Biodiesel: Um novo combustível para o Brasil.** Biblioteca digital da Câmara dos Deputados. Brasília, 2005.

Lima, A; Silva, A.M.O;Trindade, R. A; Torres, R.P; Filho;J.M – Coposição química e compostos Bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar Brasiliense, Camb.*) **Revista Brasileira de Fruticultura.** Jabotocabal – SP – Dezembro de 2007.

LOFRANO, R.C.Z. Uma revisão sobre Biodiesel - **Pensamento Plural: Revista Científica do UNIFAE**, São João da Boa Vista, v.2, n.2, 2008.

LONGO, N. M. ; GARAVAZO, B. R. ; RODRIGUES, C. E. C. **Estudo da Cinética de Extração de Óleo de Soja Utilizando Etanol**. In: 15 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2007, Pirassununga. 15 SIICUSP - Agropecuárias, 2007.

Disponível em:

<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=1244&numeroEdicao=15> Acesso :junho de 2012

MARIANO, R. G. de B. **Extração do Óleo da Polpa de Pequi (*Caryocar brasiliense*) por Processos Convencionais Combinados com Tecnologia Enzimática**. 2008. 70p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica - RJ

MELO JUNIOR, A. F. de; CARVALHO, D. de; PÓVOA, J.S.R. ; BEARZOLI, E. Estrutura genética de populações naturais de pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.66, p.56-65, 2004.

MESQUITA, D. L.; ANTONIASSI, R.; BIZZO, H. R.; JUNQUEIRA, N. T. V.; DUBOC, E.; PEREIRA, L. M.; LOPES, P. S. N. **Rendimento de óleo e composição em ácidos graxos de pequi (*Caryocar* spp.)**. Anais da 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Fortaleza, Ceará, 2009.

MICHELS et. al (2005), citado por Lima, A; SILVA, A.M.O; TRINDADE, R. A; TORRES, R.P; FILHO; J.M – Coposição química e compostos Bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar Brasiliense*, Camb.) **Revista Brasileira de Fruticultura. Jabotocabal** – SP – Dezembro de 2007.

MORRISON, R. & BOYD, R. **Química Orgânica**. 14a Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2005, Cap. 20

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

OLIVEIRA, H. R.; ANDRADE, T. C. G. R.; SILVA, J. O. V. **O babaçu e seu potencial para a produção de biocombustíveis no Estado do Tocantins**. 2º Simpósio Nacional de Biocombustível. Recife – PE. 2009.

OLIVEIRA, M. N. S. de et al. Estádio de maturação dos frutos e fatores relacionados aos aspectos nutritivos e de textura da polpa de pequi (*Caryocar*

brasiliense Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura** . 2006, vol.28, n.3, pp. 380-386.

PENEDO, P. L. M; COELHO, G. L. V. Purificação de óleos vegetais por extração com CO₂ Supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 1997, vol.17, n.4, pp. 380-383.

PEDERSSETTI, M. M.; **Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbonosupercrítico e N-propano pressurizado**. 2008. 90p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo - PR

PEREIRA, C. de S.S.; **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L)**. 2009. 88p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica – RJ.

PIGHINELLI, A. L. M. T. et al,. Otimização da prensagem a frio de grãos de amendoim em prensa contínua tipo expeller. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**. 2008, vol.28, suppl., pp. 66-71

PINTO, A. S. **Avaliação do teor do óleo vegetal do pequi (*Caryocar brasiliense*) extraído por solvente e da estimativa da biomassa viva acima do solo no Parque Estadual do Lajeado – Palmas – Tocantins**. 2010. 75p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Tocantins. Palmas- TO

Portal Biodiesel - < <http://www.biodieselbr.com> > Acesso: junho de 2012

POZO, O. V. C. **O pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.): uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do cerrado no norte de Minas Gerais**. Lavras, 1997. 97 p. Dissertação - (Mestrado em Administração Rural), Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Lavras – UFLA.

RABELO, A. M. da S.; TORRES, C. L.; GERALDINE, R. M.; SILVEIRA, M. F. A.. Extração, secagem e torrefação da amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 2008, vol.28, n.4, pp. 868-871.

RAMOS, K. M. C. e SOUZA, V. A. B.de. Características físicas e químico-nutricionais de frutos de pequizeiro (*Caryocar coriaceum* Wittm.) em populações naturais da região meio-norte do Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**. 2011, vol.33, n.2, pp. 500-508.

REIS; I.B.A et. al. **Extração de óleo de mamona utilizando etanol em extrator semicontínuo**. In: 33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.2010. Águas de Lindóia-SP.

RIBEIRO, R.F. **Pequi: O rei do cerrado**. Belo Horizonte: Rede Cerrado, 2000. 62p.

RITTNER, H. **Óleo de palma: processamento e utilização**. São Paulo: H. Rittner, 1995.

SANTOS, B.R. et al., - Pequizeiro (*CARYOCAR BRASILIENSE* CAMB.): Uma espécie promissora do cerrado. Editora UFLA, 2004

SEGALL. S. D. et al.,. **Eluidação química do óleo de (*Caryocar brasiliensis Camb*)**. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. 2005, Varginia – MG.

SERRA, T.M. et.al. **Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação Catalítica do Óleo de Soja Empregando Óxido de Estanho Sulfatado** – In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza/CE. Anais 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009. v. CT-009

SILVA,E. de P. et. al. Determinação do índice de acidez em óleo de milho para a produção de Biodiesel. **IN: Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**. Alagoas, 2010

SILVA, J. A. Frutas nativas dos cerrados. Brasília: EMBRAPA-CPAC, 1994. 166p.

SILVA, P.C.G.; VASCONCELOS, V.M.; VIEIRA ,A.C.;OLIVEIRA, R.P.S.;SILVA, G.F.; **Estudo da eficiência de extração de óleo de sementes de moringa oleifera lam por diferentes solventes**. IN: Encontro Nacional da Moringa. 2009. Aracaju – SE

SILVA,P.R.F; FREITAS, T.S.F.; Biodiesel: O ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, V.38, n.3, p.843-852, mai-jun-2008.

SILVERIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; PILO-VELOSO, D. **A pirólise como técnica analítica**. *Quím. Nova* [online]. 2008, vol.31, n.6, pp. 1543-1552

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 857p.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. **Características das Potenciais Culturas Matérias-Primas do Biodiesel e sua Adoção pela Agricultura Familiar.**

Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural. XLIV Congresso da Sober: “Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”. Fortaleza – CE, 2006.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C. B.; **Organic Chemistry.** 7 ed. New York; John Wiley & Sons, 2000.

SOUZA, O. O. A. **Caracterização física de frutos e propagação sexuada de pequi (Caryocar brasiliense Camb.) oriundos de diferentes regiões do estado de Goiás. Estrutura do fruto e da semente do pequi, Caryocar brasiliense Camb. (Caryocaraceae).** 2005. 57 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Goiás, Goiania, 2005.

TACO - **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos 4a. edição revisada e ampliada** – Disponível em: <http://www.unicamp.br/nepa/taco/tabela.php>. Acesso: novembro de 2012.

Treybal, R.E. **Mass-transfer operations.** 3rd ed. New York. McgGraw-Hill International, 1981p.784.

TRZECIAK, M. B.; VINHOLES, P. S.; NEVES, M.B.; LIMA, Nelson, B.; VILLELA, F. A. **Sementes de espécies oleaginosas para a produção de biodiesel.** Informativo Abrates, vol.18, nº.1,2,3 p.030-038, 2008.

ZUNIGA, A.D.G; et al. Revisão: Propriedades Físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente.** Curitiba, v. 21, 2011.